Ilya Prigogine

DE LA EXISTENȚĂ LA DEVENIRE

Editura Științifică

ILYA PRIGOGINE

DE LA EXISTENŢĂ LA DEVENIRE

Colegilor și prietenilor mei din Bruxelles și Austin a căror colaborare a făcut posibilă apariția acestei cărți

Copyright © by Ilya Prigogine
From being to becoming

Ilya Prigogine

DE LA EXISTENȚĂ LA DEVENIRE

Timp și complexitate în științele fizice

În românește de **VASILE VASILESCU**
și **ALEXANDRU BOIU**

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ
BUCUREȘTI, 1992

Redactor: VIRGIL SPULBER

Coperta: ADRIAN C. IONESCU

ISBN 973-44-0033-9

CUPRINS

Prefață 7

Capitolul 1. **Introducere. Timpul în fizică** 16

Tratarea dinamică și limitele ei 16
Principiul al doilea al termodinamicii 19
Descrierea moleculară a proceselor ireversibile 24
Timpul și dinamica 26

Partea I. FIZICA EXISTENȚEI 29

Capitolul 2. **Dinamica clasică** 29

Introducere 29
Ecuațiile hamiltoniene de mișcare și teoria ansamblurilor statice 31
Operatori 36
Ansambluri de echilibru 37
Sisteme integrabile 38
Sisteme ergodice 41
Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile, nici ergodice 47
Stabilitate slabă 51

Capitolul 3. **Mecanica cuantică** 55

Introducere 55
Operatori și complementaritate 57
Reguli de cuantificare 59
Evoluția în timp în mecanica cuantică 64
Teoria ansamblurilor în mecanica cuantică 67
Reprezentarea Schrödinger și reprezentarea Heisenberg . . . 70
Ansambluri de echilibru 71
Problema măsurării 72
Dezintegrarea particulelor instabile 74
Putem afirma că mecanica cuantică este completă? 77

Partea a II-a. FIZICA DEVENIRII 79

Capitolul 4. **Termodinamica** 79

Entropia și principiul de ordine al lui Boltzmann 79
Termodinamica liniară de neechilibru 84
Teoria stabilității termodinamice 90
Aplicație la reacții chimice 94

Capitolul 5. **Autoorganizarea** 102

Stabilitatea, bifurcația și catastrofele 102
Bifurcațiile: modelul Brusselator 107
Un model rezolvabil de bifurcație 115
Structuri coerente în chimie și în biologie 119
Ecologia 121
Remarci finale 126

Capitolul 6. **Fluctuaţii de neechilibru** 127
Insuccesul legii numerelor mari 127
Jocuri chimice 130
Tranziţii de fază de neechilibru 134
Fluctuaţiile critice în sisteme de neechilibru 236
Oscilaţiile şi violarea simetriei timpului 139
Limitele complexităţii 140
Efectul zgomotului mediului înconjurător 142
Concluzii 145

Partea a III-a. PUNTEA DINTRE EXISTENŢĂ ŞI DEVENIRE 147

Capitolul 7. **Teoria cinetică** 147
Introducere 147
Teoria cinetică a lui Boltzmann 151
Corelaţiile şi entropia întîmplării 156
Entropia Gibbs 161
Teorema Poincaré-Misra 162
O nouă complementaritate 164

Capitolul 8. **Teoria microscopică a proceselor ireversibile** 169
Ireversibilitatea şi extinderea formalismului mecanicii clasice şi al celei cuantice 169
O nouă teorie a transformării 171
Construcţia operatorului entropiei şi teoria transformării. Transformarea brutarului 176
Operatorul entropiei şi catastrofa Poincaré 180
Interpretarea microscopică a principiului al doilea al termodinamicii. Moduri colective 183
Particule şi disipare. Un microcosmos nehamiltonian 186

Capitolul 9. **Legile schimbării** 190
Dilema lui Einstein 190
Timpul şi schimbarea 192
Timpul şi entropia ca operatori 195
Niveluri ale descoperii 199
Trecut şi viitor 201
O lume deschisă 203

ANEXE 205
Anexa A. Operatorii timp şi entropie pentru „transformarea brutarului" 205
Anexa B. Rezonanţele şi descrierea cinetică 216
Anexa C. Entropia, măsurarea şi principiul suprapunerii în mecanica cuantică 224
Stări pure şi amestecuri 224
Operatorul entropie şi generatorul mişcării 225
Superoperatorul entropie 227
Anexa D. Coerenţa şi caracterul aleatoriu în teoria cuantică . . 230
Operatori şi superoperatori 230
Regulile clasice de comutare 232
Regulile cuantice de comutare 234
Concluzii 235

Bibliografie 237
Indice de autori 242
Indice de nume 244

PREFAȚĂ

Subiectul acestei cărți este timpul. Aș fi vrut s-o intitulez *Timpul, dimensiune uitată*, deși aceasta i-ar fi putut surprinde pe unii cititori. Oare nu este timpul implicat de la început în dinamică, în studiul mișcării? Nu este un element de o importanță deosebită în teoria relativității restrînse? Răspunsul este cu certitudine da. Pe de altă parte, în descrierea dinamică, fie că este clasică, fie că este cuantică, timpul intervine într-un mod foarte restrîns: ecuațiile sînt invariante la inversarea timpului, $t \to -t$. Deși un tip specific de interacțiune, interacțiunea superslabă, pare să violeze această simetrie a timpului, faptul nu joacă nici un rol în problemele care fac obiectul acestei cărți.

Încă în 1754 d'Alembert observa că timpul apare în dinamică ca un „parametru geometric" (d'Alembert 1754). Iar Lagrange, cu mai mult de o sută de ani înainte de apariția lucrărilor lui Einstein și Minkowski, a mers atît de departe încît să numească dinamica o geometrie cu patru dimensiuni (Lagrange, 1796). În această concepție, viitorul și trecutul joacă un rol identic. Liniile universului, traiectoriile urmate de atomii sau particulele care constituie universul nostru, pot fi parcurse fie spre viitor, fie spre trecut.

Concepția statică despre lume își află originea în știința occidentală (Sambursky 1963). Școala din Milet, al cărui ilustru exponent a fost Thales, a lansat ideea materiei primordiale, strîns legată de conceptul de conservare a materiei. Pentru Thales o substanță anumită (ca, de exemplu, apa) constituie o materie primordială; de aceea toate modificările survenite în fenomenele fizice, ca dezvoltarea și descompunerea, trebuie să fie doar iluzii.

Fizicienii și chimiștii știu că o tratare în care trecutul și viitorul joacă același rol nu poate fi aplicată tuturor fenomenelor. Oricine poate observa că două lichide turnate în același vas difuzează pentru a se obține în final un amestec omogen. În această experiență sensul timpului este esențial. Observăm omogenizarea progresivă, iar unidirecționalitatea timpului devine evidentă din faptul că nu observăm separarea spontană a celor două lichide amestecate. Multă vreme astfel de fenomene au fost excluse din descrierea fundamentală a fizicii. Toate procesele orientate în timp erau considerate efecte ale unor condiții inițiale „improbabile".

După cum se va vedea în capitolul 1, la începutul acestui secol punctul de vedere static era aproape unanim acceptat de oamenii de știință. Dar de atunci ne-am îndepărtat mult de el. Un punct de vedere dinamic, în care timpul joacă un rol esențial, predomină aproape în toate domeniile științei. Conceptul de evoluție pare să fi devenit problema centrală a înțelegerii universului fizic; el a apărut cu forță deosebită în secolul al XIX-lea. Este remarcabil că el a apărut aproape simultan în fizică, biologie și sociologie, deși în fiecare a îmbrăcat sensuri specifice. În fizică a fost introdus prin *principiul al doilea al termodinamicii*, celebra lege a creșterii entropiei, care este unul dintre subiectele principale ale acestei cărți.

În viziunea clasică, principiul al doilea exprima creșterea dezordinii moleculare; conform formulării lui Boltzmann, echilibrul termodinamic corespunde stării de „probabilitate" maximă. În biologie și sociologie evoluția are o semnificație opusă, ea desemnînd transformările spre grade superioare de complexitate. Cum putem oare lega aceste semnificații ale timpului — timpul ca mișcare, din dinamică; timpul legat de ireversibilitate, ca în termodinamică; timpul ca istorie, ca în biologie și sociologie? Evident aceasta nu este o întreprindere ușoară. Cu toate acestea, trăim într-un univers unic. Pentru a construi o imagine coerentă a lumii în care trăim trebuie să găsim o cale de a trece de la o descriere la alta.

Scopul principal al acestei cărți este de a transmite cititorului convingerea mea că trăim într-o perioadă de revoluție științifică — o perioadă în care chiar poziția și semnificația unei abordări științifice suferă reevaluări, o

perioadă care nu diferă de naşterea abordării ştiinţifice în Grecia antică sau de renaşterea ei în vremea lui Galilei.

Orizontul nostru ştiinţific a fost îmbogăţit de multe descoperiri fundamentale. Iată numai cîteva: quarcurile din fizica particulelor elementare; obiecte stranii ca pulsarii din univers; progresul ulterior al biologiei moleculare. Acestea sînt pietrele de hotar ale timpului nostru, deosebit de bogat în descoperiri importante. Cu toate acestea, cînd vorbesc de revoluţie ştiinţifică mă gîndesc la altceva poate mai subtil. Noi am crezut în „simplitatea" lumii microscopice — a moleculelor, atomilor, particulelor elementare — de la începuturile ştiinţei occidentale. În acest caz, ireversibilitatea şi evoluţia apar ca iluzii legate de comportarea colectivă a unor obiecte simple prin natura lor. Această concepţie, care din punct de vedere istoric reprezintă una dintre forţele motrice ale ştiinţei occidentale, poate cu greu fi menţinută în zilele noastre. Particulele elementare pe care le cunoaştem sînt obiecte complexe, care pot fi produse şi se pot dezintegra. Dacă există simplitate în fizică şi chimie, aceasta nu se află în modelele microscopice. Ea se află în reprezentările macroscopice idealizate, ca cele din mişcarea simplă, de exemplu cea a oscilatorului armonic sau a problemei celor două corpuri. Dacă utilizăm astfel de modele pentru a descrie comportarea unor sisteme mari sau foarte mici, simplitatea se pierde. Din moment ce nu mai credem în simplitatea lumii microscopice, trebuie să reevaluăm rolul timpului. Ajungem astfel la teza principală a acestei cărţi care se poate formula după cum urmează:

În primul rînd, procesele ireversibile sînt la fel de *reale* ca şi cele reversibile; ele nu corespund unor aproximaţii suplimentare pe care din anumite necesităţi le suprapunem peste legi ce implică un timp reversibil.

În al doilea rînd, procesele ireversibile joacă un rol *constructiv* fundamental în lumea fizică; ele stau la baza unor importante procese coerente care se manifestă cu claritate deosebită la nivel biologic.

În al treilea rînd, ireversibilitatea este înrădăcinată adînc în dinamică. Se poate afirma că ireversibilitatea începe acolo unde conceptele de bază ale mecanicii clasice sau cuantice (ca de exemplu traiectoriile sau funcţiile de undă) încetează să mai fie observabile. Ireversibilitatea nu reprezintă o aproximaţie suplimentară, introdusă în legile dinamicii, ci cuprinderea dinamicii într-un formalism mai

larg. Astfel, după cum se va vedea, există o formulare microscopică care depăşeşte formulările convenţionale ale mecanicii clasice şi cuantice şi prezintă *explicit* rolul proceselor ireversibile.

Această formulare conduce la un tablou unificat, care ne permite să stabilim legături între multe aspecte ale observaţiilor noastre asupra sistemelor fizice şi biologice. Astfel, nu se urmăreşte „reducerea" fizicii şi biologiei la o singură schemă, ci definirea clară a diferitelor niveluri de descriere şi prezentarea condiţiilor care permit trecerea de la un nivel la altul.

Este bine cunoscut rolul reprezentărilor geometrice în fizica clasică. Fizica clasică se bazează pe geometria euclidiană, pe cînd realizările moderne din relativitate şi alte domenii sînt strîns legate de extinderi ale conceptelor geometrice. Dar să ne referim la cealaltă extremă: teoria cîmpului utilizată de embriologi pentru a descrie fenomenele complexe ale morfogenezei. Pentru cineva străin de biologie vizionarea unui film ce prezintă, de exemplu, dezvoltarea embrionului puiului de găină reprezintă o experienţă şocantă. Asistăm la organizarea progresivă a spaţiului biologic, în care fiecare eveniment se desfăşoară la un anumit moment şi într-o regiune, astfel încît să fie posibilă coordonarea procesului ca un tot. Acest spaţiu este funcţional şi nu geometric. Spaţiul geometric standard, spaţiul euclidian, este invariant la translaţii sau rotaţii. Nu acelaşi lucru se poate afirma despre spaţiul biologic. În acest spaţiu evenimentele sînt procese localizate în spaţiu şi timp şi nu doar simple traiectorii. Astfel, sîntem foarte aproape de punctul de vedere aristotelic asupra cosmosului (vezi Sambursky, 1963), care a subliniat contrastele dintre lumea eternă şi divină a traiectoriilor şi lumea naturii sublunare, a cărei descriere a fost influenţată în mod clar de observaţiile biologice:

„Strălucirea corpurilor cereşti ne încîntă mai mult decît contemplarea lucrurilor obişnuite, deoarece Soarele şi stelele nici nu se nasc, nici nu se dezintegrează, ci sînt eterne şi divine. Dar cerurile sînt înalte şi depărtate, iar informaţiile pe care simţurile noastre ni le furnizează despre obiectele cereşti sînt sărace şi neclare. În acelaşi timp creaturile vii se află în jurul nostru şi dacă dorim putem aduna cunoştinţele ample şi igure despre fiecare dintre ele şi despre toate. Dacă frumuseţea unei tatui ne face plăcere, cum ar putea fiinţele vii să nu ne încinte; cu atît mai mult cu cît în spiritul filosofiei sîntem în căutarea cauzelor şi identificăm dovezile concepţiei. Atunci se vor dezvălui pretutindeni

scopul și legile profunde ale naturii, toate tinzînd în opera sa variată spre o formă sau alta a Frumosului"*.

Deși aplicarea la fizică a concepțiilor biologice ale lui Aristotel a avut consecințe nefavorabile, teoria modernă a bifurcațiilor și instabilităților ne permite să înțelegem că cele două concepte — lumea geometrică și lumea organizată, funcțională — nu sînt incompatibile. Cred că acest pas înainte va avea o influență durabilă.

Credința în „simplitatea" nivelului microscopic aparține acum trecutului. Există însă și o a doua rațiune, pentru care sînt convins că sîntem în plină revoluție științifică. Știința clasică (adesea numită galileiană) privea lumea ca un „obiect" și încerca să descrie lumea fizică privind-o ca pe un obiect exterior de analiză, căruia nu-i aparținem. Această atitudine a avut un succes imens în trecut. Am ajuns însă la limita acestui punct de vedere galileian (Koyré, 1968). Pentru a mai progresa în viitor trebuie să ne înțelegem mai bine poziția, punctul de vedere cu care începem să descriem universul fizic. Nu înseamnă că trebuie să ne întoarcem la un punct de vedere subiectiv al științei, dar trebuie într-un anume sens să legăm cunoașterea de trăsăturile caracteristice ale vieții. Jacques Monod a denumit sistemele vii „aceste obiecte stranii" și ele sînt într-adevăr stranii comparativ cu lumea „fără viață" (Monod, 1970). De aceea, unul dintre obiectivele mele este să încerc să clarific cîteva trăsături generale ale acestor obiecte. Această discuție n-ar fi fost posibilă fără progresele fundamentale ale biologiei moleculare. Există însă și alte aspecte ce trebuie amintite și anume că organismele vii sînt entități depărtate de echilibru, separate prin instabilități de lume a echilibrului și, mai mult, că organismele vii sînt în mod necesar obiecte „mari", macroscopice, cărora le trebuie o stare de agregare coerentă pentru a produce biomoleculele complexe, care fac posibilă perpetuarea vieții.

Răspunsul la întrebarea „care este sensul pe care îl atribuim unei descrieri a lumii fizice, sau din ce punct de vedere descriem această lume?" trebuie să încorporeze toate aceste caracteristici generale. Răspunsul poate fi numai acela că pornim de la nivel macroscopic și toate rezultatele măsurătorilor, chiar cele ale lumii microscopice, se reflectă la un anumit punct tot la nivelul macroscopic. Așa cum a subliniat Bohr, există anumite *concepte primitive*;

* Aristotel, citat de Haraway, 1976.

ele nu sînt apriorice, dar fiecare imagine a lumii trebuie să fie compatibilă cu existența lor (Bohr, 1948). Acest fapt introduce un element de self-consistență în reprezentarea noastră a lumii fizice. De exemplu, sistemele vii au un simț al sensului timpului pe care experimentele l-au evidențiat chiar și la cele mai simple organisme monocelulare. Acest sens este unul dintre aceste „concepte primitive". Nici o știință — fie a reversibilității timpului, ca dinamica, fie a proceselor ireversibile — nu ar putea exista fără acest sens al timpului. De aceea, faptul că putem acum găsi rădăcinile acestui sens al timpului, la baza fizicii și chimiei, reprezintă unul dintre cele mai interesante aspecte ale teoriei structurilor disipative, tratate în capitolele 4 și 5. Această descoperire justifică în mod natural sensul temporal, pe care ni l-am atribuit nouă. Conceptul de timp este mult mai complex decît ne-am așteptat. Timpul asociat cu mișcarea a reprezentat numai primul aspect pe care l-am putut încorpora firesc în structurile teoretice ale mecanicii clasice sau cuantice.

Putem merge mai departe. În această carte va fi descrisă una dintre cele mai surprinzătoare noutăți, apariția unui „al doilea timp", un timp cu rădăcini adînci în fluctuațiile care există la nivel microscopic, dinamic. Acest nou timp nu mai este un simplu parametru ca în mecanica clasică sau cuantică; el este mai curînd un operator asemănător celor care descriu mărimile în mecanica cuantică. De ce avem nevoie de operatori pentru a descrie complexitatea neașteptată a lumii microscopice este una dintre cele mai interesante aspecte ale considerațiilor ce vor fi abordate în această carte.

Evoluția recentă a științei poate conduce la o mai bună integrare a concepțiilor științifice în cadrul culturii occidentale. Nu există nici un dubiu asupra faptului că, în ciuda succeselor sale, dezvoltarea științei a generat o formă de stress cultural (Snow, 1964). Existența a „două culturi" se datorește nu numai lipsei de curiozitate reciprocă, dar, cel puțin parțial, și faptului că abordarea științifică a contribuit așa de puțin la elucidarea unor probleme ale timpului și evoluției în literatură și artă. Deși această carte nu tratează probleme legate de filosofie și științele umaniste, menționez că acestea sînt examinate de colega mea Isabelle Stengers și de mine în altă carte, *La nouvelle alliance** (Ed. Gallimard, 1979). Este interesant de amintit

* Tradusă în limba română, „Noua alianță", Editura Politică, București 1984 (n.t.).

că atît în Europa, cît şi în Statele Unite există un curent puternic, care încearcă să apropie problemele filosofice cu cele ale ştiinţei. Citäm de exemplu, lucrările lui Serres, Moscovici, Morin şi alţii, în Franţa, ca şi articolul sfidător al lui Robert Brustein, intitulat „Dramă în era lui Einstein", publicat în *New York Times* din 7 august 1977, care reevaluează rolul cauzalităţii în literatură.

A afirma că civilizaţia occidentală este centrată în jurul timpului nu reprezintă probabil o exagerare. Oare acest fapt are vreo legătură cu caracteristica fundamentală a punctului de vedere adoptat în Vechiul şi în Noul Testament?

Concepţia „în afara timpului" a fizicii clasice trebuia inevitabil să intre în conflict cu concepţiile metafizice ale lumii occidentale. Nu întîmplător întreaga istorie a filosofiei de la Kant la Whitehead a reprezentat fie o încercare de a elimina această dificultate prin introducerea unei alte realităţi (de exemplu lumea noumenului a lui Kant), fie un nou mod de descriere în care timpul şi libertatea mai curînd decît determinismul ar trebui să joace rolul fundamental. Oricum ar sta lucrurile, timpul şi schimbarea sînt esenţiale în biologie şi în evoluţia socioculturală. Ceea ce fascinează la schimbările culturale şi sociale, în contrast cu evoluţia biologică, este timpul scurt în care se produc. De aceea cei interesaţi în probleme culturale şi sociale trebuie să ia în considerare într-un fel sau altul timpul şi legile schimbării; poate că şi reciproca este valabilă: cei interesaţi în problema timpului, din contra, nu pot evita implicarea în schimbările culturale şi sociale contemporane.

Fizica clasică, chiar prelungită de mecanica cuantică şi relativitate ne-a oferit modele relativ modeste despre evoluţia în timp. Legile deterministe ale fizicii, care la un moment dat erau singurele legi acceptabile, ne apar astăzi ca simplificări grosiere, caricaturi ale evoluţiei. Atît în mecanica clasică, cît şi în cea cuantică se părea că, dacă am „cunoaşte" cu suficientă precizie starea unui sistem la un moment dat, viitorul (ca şi trecutul) ar putea fi prezis în principiu. Desigur aceasta este o problemă pur conceptuală; de fapt ştim bine că nu putem prezice nici dacă va ploua să zicem peste o lună. Şi totuşi acest cadru teoretic pare să indice că într-un anume sens prezentul „conţine" deja trecutul şi viitorul. După cum vom vedea, lucrurile nu stau astfel. Viitorul nu este conţinut în trecut. Chiar în fizică, ca şi în sociologie, nu se pot prezice

decît anumite „scenarii". Poate că şi numai pentru acest motiv participăm la o aventură fascinantă, în care, după cuvintele lui Niels Bohr, sîntem „atît spectatori, cît şi actori".

Această carte a fost scrisă la un nivel mediu. Astfel cititorul trebuie să fie familiarizat cu instrumentele de bază ale fizicii teoretice şi chimiei teoretice. Am sperat că adoptînd acest nivel pot oferi unui grup larg de cititori o introducere simplă într-un domeniu ale cărui implicaţii mi se par vaste.

Cartea este organizată după cum urmează: un capitol introductiv este urmat de o scurtă trecere în revistă a ceea ce am putea numi fizica „existenţei" (mecanica clasică şi cuantică). Voi înfăţişa numai limitele mecanicii clasice şi cuantice, pentru a transmite cititorului convingerea mea că aceste domenii nu numai că sînt departe de a fi închise, dar sînt în plină dezvoltare rapidă. Înţelegerea noastră este satisfăcătoare numai cînd ne aplecăm asupra problemelor celor mai simple. Din nefericire, multe dintre conceptele populare despre structura ştiinţei au la bază extrapolări improprii ale acestor situaţii simple. Apoi atenţia se mută la fizica „devenirii", la termodinamică în forma ei modernă, la autoorganizare şi rolul fluctuaţiilor. În trei capitole sînt studiate metodele de care dispunem în prezent pentru a stabili o punte între existenţă şi devenire; acestea fac uz de teoria cinetică şi dezvoltările ei recente. Numai în capitolul 8 există consideraţii mai tehnice; cititorii care nu posedă baza necesară pot trece direct la capitolul 9, în care sînt rezumate şi principalele concluzii din capitolul 8. Poate că cea mai importantă concluzie este că ireversibilitatea începe acolo unde se termină mecanica clasică şi cuantică. Aceasta nu înseamnă că mecanica clasică şi cuantică au devenit incorecte, ci mai curînd că ele corespund unor idealizări care depăşesc posibilităţile conceptuale ale observaţiei. Traiectoriile sau funcţiile de undă au un sens fizic numai dacă le putem atribui un context observabil, ceea ce nu mai este posibil cînd ireversibilitatea devine o parte a tabloului fiziic. Astfel cartea prezintă o panoramă a problemelor ce pot servi ca introducere la o înţelegere mai complexă a timpului şi a schimbării.

Toate trimiterile bibliografice se află la sfîrşitul cărţii. Printre ele se află trimiteri cheie, care pot ajuta cititorul interesat să-şi adîncească cunoştinţele; altele sînt publicaţii

originale, de interes special în contextul acestei cărți. Selecția bibliografiei este arbitrară și cer scuze cititorului pentru orice omisiune. De importanță deosebită este cartea scrisă de G. Nicolis și de mine, intitulată *Autoorganizarea în sisteme de neechilibru* („Self Organization in Non-equilibrium Systems", Wiley—Interscience, 1977).

În prefața la ediția din 1959 a lucrării sale *Logica descoperirii științifice*,* Karl Popper scria: „Există cel puțin o problemă filosofică în care orice om gînditor este interesat. Aceasta este problema cosmologiei: problema înțelegerii lumii, incluzîndu-ne aici pe noi și cunoștințele noastre ca parte a lumii". Scopul acestei cărți este de a dovedi că realizările recente din fizică și chimie au contribuit la rezolvarea problemei așa de frumos formulată de Popper.

În orice realizare științifică importantă există un element de surpriză. Ne așteptăm la noi rezultate mai ales din studiul particulelor elementare și din soluțiile la probleme cosmologice. Trăsătura nouă și surprinzătoare a conceptului de ireversibilitate la nivel intermediar, macroscopic conduce la o revizuire a instrumentelor de bază ale fizicii și chimiei, adică ale mecanicii clasice și cuantice. Ireversibilitatea introduce trăsături neașteptate, care, dacă sînt înțelese adecvat, oferă cheia tranziției de la existență la devenire.

Încă de la originile științei occidentale problema timpului a constituit o provocare. Aceasta a fost asociată strîns cu revoluția newtoniană și a inspirat lucrările lui Boltzmann. Provocarea există încă, dar sîntem poate mai aproape de un punct de vedere mai sintetic, care va genera foarte probabil noi progrese în viitor.

Sînt foarte recunoscător colaboratorilor mei din Bruxelles și Austin pentru ajutorul esențial pe care mi l-au dat în formularea și dezvoltarea ideilor ce stau la baza acestei cărți. Deși nu pot mulțumi fiecăruia în parte vreau să-mi exprim gratitudinea dr. Alkis Grecos, dr. Robert Herman și domnișoarei Isabelle Stengers pentru criticile lor constructive. Datorez mulțumiri speciale dr. Marie Theodosopulu, dr. Jagdish Mehra și dr. Gregoire Nicolis pentru ajutorul lor constant în pregătirea acestui manuscris.

Octombrie 1979

ILYA PRIGOGINE

* Karl Popper, *Logica descoperirii științifice* (trad. din limba engleză), Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1981.

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE. TIMPUL ÎN FIZICĂ

Tratarea dinamică şi limitele ei

În era noastră, cunoştinţele noastre despre ştiinţele naturale au făcut progrese mari. Lumea fizică explorabilă se întinde pe un domeniu dimensional vast. La scară microscopică, ca în fizica particulelor elementare, întîlnim dimensiuni de ordinul a 10^{-22} secunde şi 10^{-15} centimetri. La scară macroscopică, ca în cosmologie, timpul poate fi de ordinul a 10^{10} ani (vîrsta universului), iar distanţele de ordinul 10^{28} centimetri (distanţa la orizontul evenimentului, adică cea mai mare distanţă de la care ne mai pot parveni semnale). Poate că mai importantă decît intervalul enorm de dimensiuni pe care putem descrie lumea fizică este recent descoperita schimbare în comportarea acestei lumi.

La începutul secolului, fizica părea a fi pe punctul de a reduce structura de bază a materiei la cîteva „particule elementare" stabile, ca electronii şi protonii. Acum sîntem departe de o descriere atît de simplă. Indiferent de viitorul fizicii teoretice, particulele elementare par a fi de o astfel de complexitate, încît aforismul despre „simplitatea lumii microscopice" şi-a pierdut valabilitatea.

Aceeaşi schimbare a punctului de vedere a avut loc în astrofizică. Pe cînd fondatorii astronomiei moderne accentuau regularitatea şi caracterul etern al mişcărilor cereşti, astăzi o asemenea afirmaţie se mai aplică în cel mai bun caz la cîteva aspecte limitate, ca de exemplu mişcarea planetelor. Indiferent ce studiem, în loc să găsim stabilitate şi armonie, descoperim procese de evoluţie ce au ca urmare diversificarea şi creşterea complexităţii. Această modificare în viziunea noastră despre lumea fizică ne determină să investigăm ramuri ale matematicii şi fizicii teoretice, care ar putea deveni interesante în noul context.

Pentru Aristotel fizica a fost știința proceselor, a modificărilor ce apar în natură (Ross, 1955). Pentru Galilei și alți fondatori ai fizicii moderne singura schimbare exprimabilă în termeni matematici precișă a fost accelerația, variația stării de mișcare. Astfel s-a ajuns la ecuația fundamentală a mecanicii clasice, care leagă accelerația de forța **F**,

$$m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}. \tag{1.1}$$

Din acel moment timpul fizic a fost identificat cu timpul t, care apare în ecuația clasică de mișcare. Ne putem închipui lumea fizică ca o colecție de traiectorii ca în figura 1.1, care prezintă un univers „unidimensional".

Traiectoria reprezintă poziția $X(t)$ a unei particule de probă în funcție de timp. Trăsătura importantă a dinamicii este că nu distinge între viitor și trecut. Ecuația (1.1) este invariantă față de inversarea timpului $t \to -t$: ambele mișcări, A — „înainte" în timp și B — „înapoi" în timp, sînt posibile. Dacă nu se introduce un sens al timpului, procesele de evoluție nu pot fi descrise într-o manieră nebanală. De aceea nu este surprinzător că Alexandre Koyré (1968) a definit mișcarea dinamică ca „o mișcare ce nu este legată de timp sau, mai straniu, o mișcare care are loc într-un timp atemporal — o noțiune la fel de paradoxală ca cea de schimbare fără schimbare".

Dintre schimbările ce au loc în natură, fizica clasică a reținut numai mișcarea. În consecință, așa cum a arătat

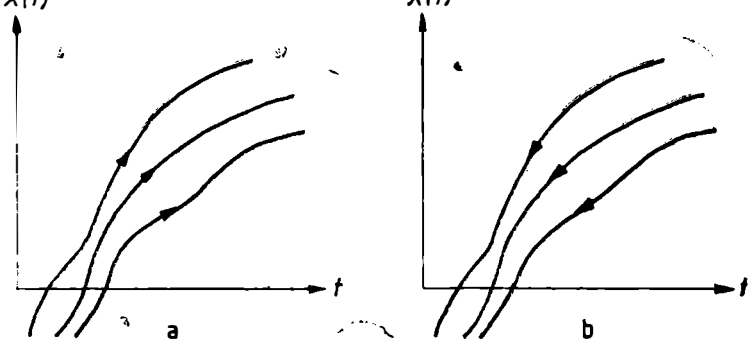


Fig. 1.1. Linii ale universului indicînd evoluția în timp a coordonatei $X(t)$ corespunzătoare unor condiții inițiale diferite: (a) evoluția înainte în timp; (b) evoluția înapoi în timp.

Henri Bergson (Evolution créatrice, 1907; vezi Bergson, 1963) și alții, totul este dat în fizica clasică: schimbarea nu este nimic altceva decît o negare a devenirii, iar timpul, un parametru, care rămîne neafectat de transformarea pe care o descrie. Imaginea unei lumi stabile, o lume care evită procesul devenirii a rămas pînă acum idealul însuși al fizicii teoretice. Dinamica lui Isaac Newton, completată de marii lui succesori ca Pierre Laplace, Joseph Lagrange și Sir William Hamilton, părea să formeze un sistem universal *închis*, capabil să răspundă la orice întrebare. Aproape în virtutea unei definiții, orice problemă pentru care dinamica nu avea o soluție era respinsă ca o pseudoproblemă. Astfel, dinamica părea să faciliteze accesul omului la realitatea fundamentală. În această viziune, restul realității (incluzîndu-l pe om) apărea ca o iluzie lipsită de semnificație fundamentală.

Astfel, scopul principal al fizicii a devenit identificarea nivelului microscopic la care se poate aplica dinamica; această lume microscopică putea în acest caz servi în explicarea tuturor fenomenelor observabile. În acest punct fizica clasică se suprapune cu programul atomiștilor greci, în forma enunțată de Democrit: „Numai atomii și vidul".

Astăzi știm cu toții că dinamica newtoniană descrie numai o parte din experiența noastră; ea se aplică obiectelor la scara noastră, ale căror mase sînt exprimate în grame sau tone și ale căror viteze sînt mult mai mici decît viteza luminii. Știm bine că validitatea dinamicii clasice este limitată de constante universale, dintre care cele mai importante sînt h, constanta lui Planck a cărei valoare în sistemul CGS este de 6×10^{-27} erg·s· și c, viteza luminii ($\sim 3 \times 10^{10}$ cm/s). Cînd ne apropiem de dimensiuni foarte mici (ale atomilor sau particulelor „elementare") sau ale obiectelor hiperdense (stele neutronice sau găuri negre) se produc fenomene noi. Pentru a ne ocupa de astfel de fenomene, înlocuim dinamica newtoniană cu mecanica cuantică (care ia în considerare valoarea finită a lui h) și cu dinamica relativistă (care ia în considerare pe c). Aceste forme de dinamică, deși prin ele însele destul de revoluționare, au moștenit însă ideea fizicii newtoniene — un univers static, un univers al *existenței fără devenire*.

Înainte însă de a mai discuta aceste concepte, trebuie să ne întrebăm dacă fizica poate fi într-adevăr identificată cu o anumită formă a dinamicii. Această întrebare trebuie explicată. Știința nu este un subiect închis. Exemple sînt

recentele descoperiri în domeniul particulelor elementare, care ne arată în ce măsură înțelegerea noastră teoretică se află în urma datelor experimentale. În primul rînd, să discutăm rolul mecanicii clasice și cuantice în fizica moleculară pe care o înțelegem cel mai bine. Putem oare descrie, cel puțin calitativ, proprietățile esențiale ale materiei numai în termenii mecanicii clasice sau cuantice? Să considerăm o succesiune de proprietăți tipice ale materiei. În ceea ce privește proprietățile spectroscopice, ca emisia sau absorbția de lumină, mecanica cuantică a înregistrat fără îndoială un succes imens în prezicerea pozițiilor liniilor de absorbție și emisie. Dar dacă ne referim la alte proprietăți ale materiei (de exemplu căldura specifică) trebuie să depășim cadrul strict al dinamicii. De ce încălzirea unui mol de hidrogen de la 0°C la 10°C se face cu aceeași cheltuială de energie la volum sau la presiune constantă? Pentru a răspunde la această întrebare ne trebuie nu numai cunoștințe de structura moleculelor (ce poate fi descrisă de mecanica clasică sau cuantică), dar trebuie să presupunem că, indiferent de istoria lor, două probe oarecare de hidrogen vor ajunge la aceeași stare „macroscopică" după un anumit timp. Astfel sesizăm o legătură cu a doua lege a termodinamicii, care va fi tratată pe scurt în paragraful următor și care va juca un rol esențial pe tot parcursul acestei cărți.

Rolul noțiunilor nedinamice devine și mai însemnat cînd studiem proprietăți de neechilibru, ca viscozitatea și difuzia. Pentru calculul acestor coeficienți trebuie să dezvoltăm o formă de teorie cinetică sau un formalism ce se bazează pe o „ecuație principală" (vezi capitolul 7). Detaliile de calcul nu sînt importante. Esențial este să ne dăm seama că, în afara instrumentelor de calcul ale dinamicii clasice sau cuantice, avem nevoie de altele suplimentare, de care ne vom ocupa în trecere, înainte de a investiga poziția lor relativă față de dinamică. Atunci ne vom întîlni cu subiectul principal al cărții: rolul timpului în descrierea universului fizic.

Principiul al doilea al termodinamicii

După cum am menționat deja, dinamica descrie procese în care sensul timpului nu are importanță. Există în mod clar alte situații în care acest sens are un rol esen-

țial. Dacă încălzim o parte a unui corp macroscopic și apoi îl izolăm termic, observăm că temperatura se uniformizează treptat. În astfel de procese timpul își dezvăluie „unilateralitatea". Inginerii și chimiștii fizicieni au studiat în detaliu astfel de procese încă de la finele secolului al XVIII-lea. Al doilea principiu al termodinamicii în formularea lui Rudolf Clausius (vezi Planck, 1930) rezumă surprinzător trăsăturile caracteristice ale acestor procese. Clausius a luat în considerare sisteme izolate, ce nu schimbă nici energie nici materie cu mediul înconjurător. În acest caz legea a doua implică existența unei funcții S, entropia, care crește monoton pînă ce atinge o valoare maximă în starea de echilibru termodinamic,

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0. \tag{1.2}$$

Această formulare poate fi ușor extinsă la sistemele care schimbă energie și materie cu mediul înconjurător (vezi figura 1.2).

Trebuie să distingem doi termeni în variația entropiei dS: primul d_eS este transferul de entropie prin frontierele sistemului; al doilea d_iS reprezintă entropia produsă în sistem. În conformitate cu principiul al doilea, entropia generată în sistem este pozitivă,

$$dS = d_eS + d_iS, \qquad d_iS \geqslant 0. \tag{1.3}$$

În cadrul acestei formulări, distincția fundamentală între procese reversibile și ireversibile devine esențială. Numai procesele ireversibile contribuie la producția de entropie. Exemple de procese ireversibile sînt reacțiile chimice, conducția căldurii și difuzia. Pe de altă parte, procesele reversibile pot fi reprezentate de propagarea sunetului la limita la care absorbția undei este neglijată. Astfel, principiul al doilea al termodinamicii stabilește că procesele ireversibile conduc la o formă de unilateralitate a timpului. Sensul pozitiv al timpului este asociat cu creșterea entropiei. Să ilustrăm acum cît de puternic și specific apare unilateralitatea timpului în principiul al

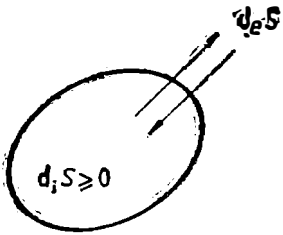


Fig. 1.2. Sistem deschis în care d_iS reprezintă producția de entropie, iar d_eS reprezintă schimbul de entropie între sistem și mediul înconjurător.

doilea. Ea postulează existența unei funcții având proprietăți specifice, astfel încît într-un sistem izolat aceasta nu poate decît să crească în timp. Astfel de funcții joacă un rol însemnat în teoria modernă a stabilității, inițiată de opera clasică a lui Alexander Liapunov (bibliografie se poate găsi în Nicolis și Prigogine, 1977).

Există și alte cazuri de unilateralitate a timpului. De exemplu, în interacțiunea superslabă ecuațiile dinamicii nu admit inversarea $t \to -t$. Dar acestea sînt forme *mai slabe* de unilateralitate; ele pot fi tratate în cadrul descrierii dinamice și nu corespund unor procese ireversibile în sensul introdus de principiul al doilea.

Deoarece ne vom concentra atenția asupra proceselor care conduc la funcții Liapunov, această noțiune trebuie examinată mai detaliat. Fie un sistem a cărui evoluție este descrisă de anumite variabile X_i, care pot, de exemplu, reprezenta concentrațiile unor specii chimice. Evoluția unui astfel de sistem poate fi dată de ecuații de viteză de forma

$$\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = F_i(\{X_i\}), \tag{1.4}$$

în care F_i este viteza totală de producere a componentului X_i; există o astfel de ecuație pentru fiecare component (exemple în capitolele 4 și 5). Să presupunem că pentru $X_i = 0$ toate vitezele de reacție se anulează. Acesta este deci un *punct de echilibru* al sistemului. Acum ne putem întreba: dacă pornim de la valori diferite de zero ale concentrațiilor, X_i, poate sistemul evolua spre un punct de echilibru $X_i = 0$? În terminologia modernă este starea $X_i = 0$ un *atractor*? Funcțiile lui Liapunov ne permit să abordăm această problemă. Considerăm o funcție de concentrații $V = V(X_1 \ldots X_n)$ și presupunem că aceasta este *pozitivă* în regiunea care ne interesează și se anulează pentru $X = 0$*. Apoi considerăm variația lui $V(X_1 \ldots X_n)$ cu evoluția concentrației. Derivata în raport cu timpul a acestei funcții, cînd concentrațiile evoluează conform cu ecuațiile de viteză (1.4), este

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}. \tag{1.5}$$

* În general o funcție Liapunov poate fi, de asemenea, negativ definită, dar prima sa derivată trebuie să fie pozitiv definită (vezi de, exemplu, ecuația (4.28)).

Teorema lui Liapunov afirmă că starea de echilibru este un atractor dacă dV/dt, derivata în raport cu timpul a lui V, are semn opus lui V, adică dacă derivata din exemplul nostru este negativă. Sensul geometric al acestei condiții este evident (vezi fig. 1.3). Pentru sisteme izolate, al doilea principiu al termodinamicii stabilește că funcția lui Liapunov există și că, pentru astfel de sisteme, echilibrul termodinamic este un atractor al stărilor de neechilibru. Această afirmație importantă poate fi ilustrată cu o problemă simplă de conducție a căldurii. Variația în timp a temperaturii T este descrisă de ecuația clasică Fourier,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{1.6}$$

în care k este conductibilitatea termică ($k > 0$). Se poate găsi ușor o funcție Liapunov pentru această problemă. Fie, de exemplu

$$\Theta(T) = \int \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 dx \geqslant 0. \tag{1.7}$$

Se poate verifica imediat că pentru condiții la limită date,

$$\frac{d\Theta}{dt} = -2k \int \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)^2 dx \leqslant 0 \tag{1.8}$$

și funcția lui Liapunov $\Theta(T)$ descrește într-adevăr spre valoarea minimă atunci cînd se atinge echilibrul termic.

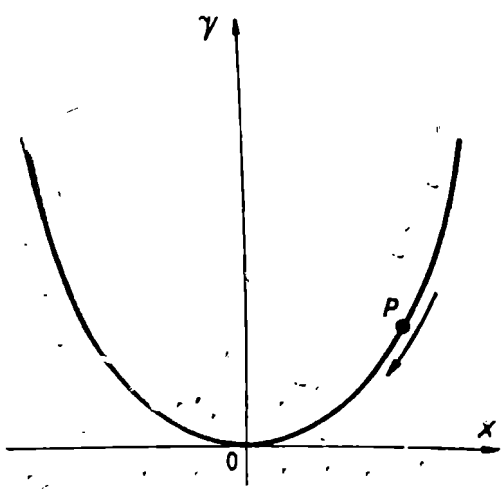


Fig. 1.3. Conceptul de stabilitate asimptotică: dacă o perturbație conduce la punctul P sistemul va răspunde printr-o evoluție care conduce înapoi la punctul de echilibru 0.

Invers, distribuția uniformă de temperatură este un atractor pentru distribuții inițiale neuniforme.

Max Planck a subliniat, pe drept cuvînt, că principiul al doilea al termodinamicii face distincție între diferite tipuri de stări în natură, unele acționînd ca atractor pentru altele. Ireversibilitatea este expresia acestei *atracții* (Planck, 1930).

O astfel de descriere a naturii este în mod clar foarte diferită de descrierea dinamică: două distribuții de temperatură inițiale diferite ajung în timp la aceeași distribuție uniformă (fig. 1.4). Sistemul posedă un mecanism intrinsec de „uitare". Tratarea este într-adevăr diferită de punctul de vedere al „liniei de univers", în care sistemul urmează întotdeauna o traiectorie dată. Există o teorie în dinamică care arată că două traiectorii nu se pot inter-

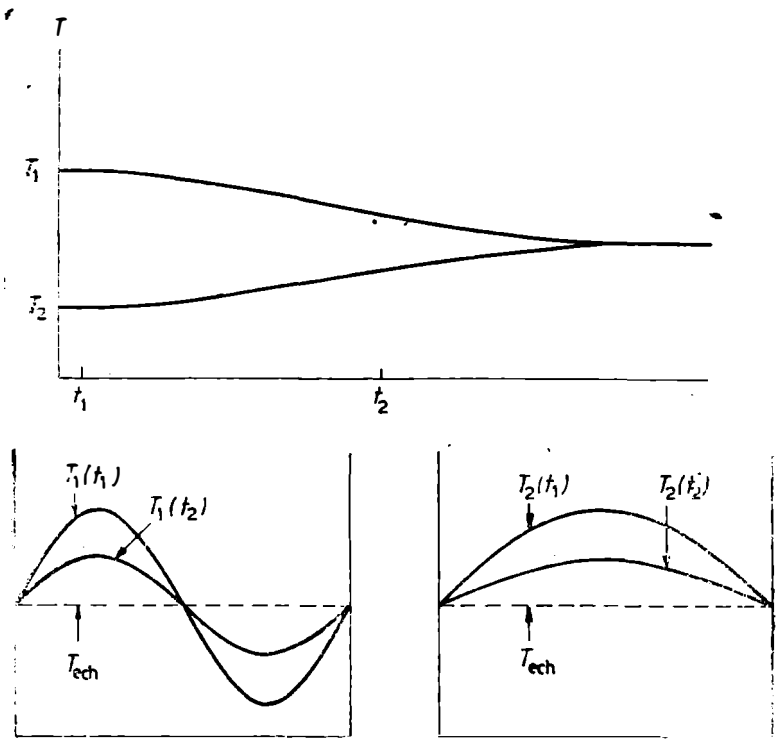


Fig. 1.4. Apropierea de echilibrul termic. Diferite distribuții inițiale ca T_1 și T_2, conduc la aceeași distribuție de temperatură.

secta niciodată ; cel mult ele se întîlnesc asimptotic (pentru $t \to \pm \infty$), în puncte singulare.

Să considerăm acum pe scurt modul în care procesele ireversibile pot fi abordate cu ajutorul fenomenelor moleculare.

Descrierea moleculară a proceselor ireversibile

Să ne punem în primul rînd întrebarea care este semnificația creșterii de entropie din punctul de vedere al moleculelor implicate. Pentru a răspunde, trebuie să cercetăm semnificația microscopică a entropiei. Ludwig Boltzmann, primul care și-a dat seama că entropia este o măsură a dezordinii moleculare, a ajuns la concluzia că legea creșterii entropiei este o lege a dezordinii crescătoare. Să considerăm de exemplu un container împărțit în două volume egale (fig. 1.5). Numărul P de modalități de divizare a N molecule în două grupe N_1 și N_2 este dată de o formulă combinatorică simplă,

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2!}, \qquad (1.9)$$

în care $N! = N(N-1)(N-2) \ldots 3.2.1$. Mărimea P este numită *numărul de microstări* (vezi Landau și Lifschitz, 1968*).

Pornind de la valorile inițiale oarecare N_1 și N_2 putem efectua o experiență simplă, un „joc" propus de Paul și Tatiana Ehrenfest pentru a ilustra ideile lui Boltzmann (pentru detalii, vezi Eigen și Winkler, 1975). Alegem o particulă la întîmplare și sîntem de acord că, în momentul în care a fost aleasă ea, își schimbă comportarea. După

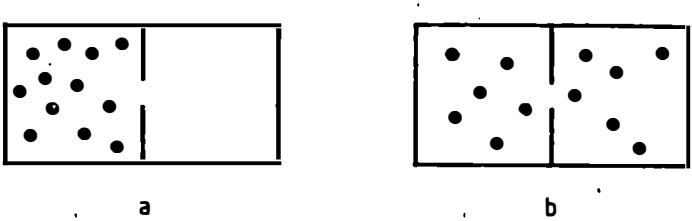


Fig. 1.5. Două distribuții diferite ale moleculelor între două compartimente: (a) $N = N_1 = 12$, $N_2 = 0$; (b) $N_1 = N_2 = 6$. După un timp suficient de lung distribuția b reprezintă configurația cea mai probabilă, analogul echilibrului termodinamic.

* L. Landau, E. M. Lifșit, *Fizică statistică* (trad. din limba rusă) Ed. Tehnică, București, 1988.

cum ne putem aștepta, după un timp suficient de lung se ajunge la un echilibru în care, exceptînd micile fluctuații există un număr egal de molecule în cele două compartimente ($N_1 \simeq N_2 \simeq N/2$).

Se poate ușor constata că această situație corespunde unui maxim al mărimii P și că în cursul evoluției P crește. Astfel Boltzmann a identificat numărul de microstări, cu entropia, prin relația

$$S = k \log P \tag{1.10}$$

în care k este constanta universală a lui Boltzmann : o creștere de entropie exprimă dezordinea moleculară crescîndă, indicată de creșterea numărului de microstări. Într-o astfel de evoluție condițiile inițiale sînt „uitate". Ori de cîte ori un compartiment este mai întîi favorizat cu mai multe particule decît celălalt, această lipsă de simetrie este distrusă în timp.

Dacă P este asociat cu „probabilitatea" unei stări, măsurată prin numărul de microstări, creșterea entropiei corespunde evoluției spre starea „cea mai probabilă". Vom reveni mai tîrziu la această interpretare. Conceptul de probabilitate și-a făcut intrarea în fizica teoretică prin intermediul interpretării moleculare a ireversibilității. Acesta a fost un pas decisiv în istoria fizicii moderne.

Acest tip de argumentare probabilistică poate fi exploatat în continuare pentru a obține formulări cantitative, care descriu modul în care procesele ireversibile evoluează în timp. Fie de exemplu cunoscuta mișcare haotică, un model idealizat dar eficace al mișcării browniene. În cel mai simplu exemplu, mișcarea haotică, unidimensională, o moleculă face o tranziție de un pas la intervale de timp regulate (fig. 1.6). Molecula aflîndu-se inițial în origine, vrem să calculăm probabilitatea ca ea să se afle în punctul m după N salturi. Dacă se presupune că probabilitatea unei molecule de a se deplasa înainte sau înapoi este 1/2, se găsește că

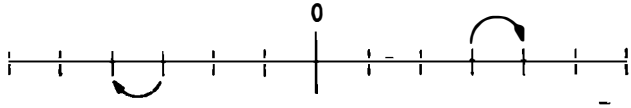


Fig. 1.6. Un salt aleatoriu monodimensional.

$$W(m,N) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+m)\right]!\left[\frac{1}{2}(N-m)\right]!} \qquad (1.11)$$

Astfel, pentru a ajunge în punctul m după N paşi, ea trebuie să facă $\frac{1}{2}(N+m)$ paşi spre dreapta şi $\frac{1}{2}(N-m)$ spre stînga. Ecuaţia (1.11) dă numărul unor astfel de secvenţe distincte, multiplicate cu probabilitatea totală a unei succesiuni arbitrare de N paşi. (Pentru detalii, vezi Chandrasekhar, 1943).

După dezvoltarea factorialelor, se obţine formula asimptotică, corespunzătoare unei distribuţii gaussiene,

$$W(m,N) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-m^2/2N}. \qquad (1.12)$$

Dacă se utilizează notaţia $D = \frac{1}{2} nl^2$, unde l este distanţa între două locuri şi n numărul de deplasări pe unitatea de timp, se poate scrie

$$W(x,t) = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt}, \qquad (1.13)$$

în care $x = ml$. Aceasta este soluţia unei ecuaţii de difuzie unidimensională, identică ca formă cu ecuaţia Fourier (ecuaţia (1.6), în care locul lui k este luat de D). Evident acesta este un exemplu foarte simplu; în capitolul 7 se vor studia tehnici mai sofisticate pentru deducerea proceselor ireversibile din teoria cinetică. Acum ne putem totuşi pune întrebările fundamentale: care este poziţia proceselor ireversibile în descrierea lumii fizice?; care este relaţia dintre aceste procese şi dinamică?

Timpul şi dinamica

În dinamica clasică şi în cea cuantică legile fundamentale ale fizicii sînt simetrice în timp. Ireversibilitatea termodinamică corespunde unei anumite aproximaţii adăugate dinamicii. Un exemplu citat adesea a fost dat de Josiah Gibbs (1902): dacă punem o picătură de cerneală neagră în apă şi amestecăm, mediul va deveni gri. Acest proces ne pare ireversibil. Dacă am putea însă urmări

fiecare moleculă, ne-am da seama că în lumea microscopică sistemul a rămas eterogen. Ireversibilitatea ar fi deci o iluzie cauzată de imperfecțiunea organelor de simț ale observatorului. Este adevărat că sistemul a rămas eterogen, dar eterogenitatea inițial macroscopică a devenit microscopică. Punctul de vedere care considera ireversibilitatea o iluzie a fost foarte influent și mulți oameni de știință au încercat să lege această iluzie de procedee matematice (de exemplu teoria după care granulația mare ar fi sursa proceselor ireversibile). Alții, urmărind scopuri similare, au încercat să elaboreze condițiile observației macroscopice. Nici una din aceste încercări nu a avut rezultate concludente.

Este greu de crezut că procesele ireversibile observate, ca de exemplu viscozitatea, dezintegrarea particulelor instabile etc. sînt simple iluzii datorate lipsei de cunoștințe sau observației incomplete. Deoarece condițiile inițiale sînt cunoscute numai aproximativ chiar și în mișcarea dinamică simplă, stările de mișcare viitoare sînt foarte greu de prezis pe măsură ce timpul crește. Și totuși, nu are sens să aplicăm legea a doua a termodinamicii la astfel de sisteme. Proprietăți cum sînt căldura specifică și compresibilitatea, care sînt strîns legate de legea a doua, au sens într-un gaz format din multe particule ce interacționează, dar își pierd sensul cînd sînt aplicate la sisteme dinamice simple ca sistemul planetar. De aceea, ireversibilitatea trebuie să aibă o legătură fundamentală cu natura dinamică a sistemului.

S-a considerat și celaltă alternativă: poate că dinamica este incompletă; poate că ea ar trebui extinsă, astfel încît să includă procesele ireversibile. Această atitudine este greu de susținut, deoarece pentru sisteme dinamice simple atît prezicerile clasice, cît și cele cuantice, au fost verificate foarte bine. Ca argument este suficient să menționăm succesul misiunilor spațiale, care necesită un calcul foarte precis al traiectoriilor dinamice.

S-a auzit recent des întrebarea dacă mecanica cuantică este completă în ceea ce privește așa-numita problemă a măsurării (la care vom reveni în capitolul 7). S-a sugerat chiar că pentru a include ireversibilitatea măsurătorii ar trebui adăugați termeni noi ecuației lui Schrödinger, care descrie dinamica sistemelor cuantice (vezi capitolul 3).

Acum am ajuns astfel chiar la formularea subiectului cărții de față. În limbaj filosofic, putem lega descrierea

dinamică „statică" cu *existența*; apoi tratarea termodinamică, cu accentul pe care ea îl pune pe ireversibilitate, poate fi legată de *devenire*. Scopul cărții de față este deci discutarea legăturii dintre fizica existenței și fizica devenirii.

Înainte de a aborda această legătură trebuie să ne ocupăm însă de fizica existenței. Pentru aceasta vom prezenta pe scurt mecanica clasică și pe cea cuantică, cu accent pe noțiunile lor de bază și pe limitele lor actuale. Apoi ne vom referi la fizica devenirii, cu o scurtă prezentare a termodinamicii moderne, inclusiv problema fundamentală a autoorganizării.

Vom fi atunci gata să examinăm problema noastră centrală: tranziția de la existență la devenire. Pînă la ce punct putem descrie azi cu coerență logică, deși inevitabil incomplet, lumea fizică? Am realizat oare o unitate a cunoașterii sau știința este fărămițată în părți bazate pe premise contradictorii? Astfel de întrebări ne vor conduce la o înțelegere mai profundă a rolului timpului. Problemele unității științei și a timpului sînt așa de intim legate, între ele, încît nu le putem trata separat.

PARTEA I

FIZICA EXISTENȚEI

CAPITOLUL 2

DINAMICA CLASICĂ

Introducere

Dinamica clasică este partea cea mai veche a fizicii teoretice actuale. S-ar putea chiar afirma că știința modernă a început cu formularea dinamicii de către Galilei și Newton. Unii dintre cei mai mari oameni de știință ai civilizației occidentale, ca Lagrange, Hamilton și Henri Poincaré, au adus contribuții decisive la dinamica clasică; mai mult, dinamica clasică a fost punctul de plecare al revoluțiilor științifice din secolul al XX-lea, cum au fost relativitatea și teoria cuantică.

Din nefericire, majoritatea tratatelor universitare prezintă dinamica clasică ca pe un subiect închis. Vom vedea că ea nu este închisă. De fapt este subiect cu evoluție rapidă. În ultimii douăzeci de ani Andrei Kolmogorov, Vladimir Arnold, și Jürgen Moser, printre alții, au introdus noțiuni noi, iar alte progrese pot fi așteptate în viitorul apropiat (vezi Moser, 1972).

Dinamica clasică a reprezentat prototipul unei abordări științifice. În limba franceză se utilizează adesea termenul de mecanică „rațională" cu implicația că legile meconicii clasice sînt chiar legile rațiunii. Printre alte caracteristici atribuite dinamicii clasice a fost determinismul strict. Dinamica face o distincție fundamentală între condițiile inițiale, care pot fi stabilite arbitrar, și ecuațiile de mișcare cu ajutorul cărora se poate calcula starea dinamică a sistemului la un anumit moment ulterior (ori anterior). După cum se va vedea, acceptarea unui determinism strict este justificată numai atunci cînd noțiunea de stare inițială bine definită nu corespunde unei idealizări excesive. Dinamica modernă s-a născut o dată cu legile mișcării planetelor ale lui Johannes Kepler și soluția dată de Newton problemei „celor două corpuri". Dar dinamica se complică enorm cînd se ia în considerație un al treilea corp, de exemplu o a doua

planetă. Dacă sistemul este suficient de complex (cum este în cazul problemei „celor trei corpuri"), o cunoaștere (cu orice precizie arbitrară finită) a stării inițiale a sistemului nu ne permite în general să prezicem comportarea sistemului în perioade lungi de timp. Această incertitudine persistă chiar și atunci cînd precizia determinării stării inițiale devine arbitrar de mare. Devine imposibil, chiar și în principiu, să aflăm, de exemplu, dacă sistemul solar în care existăm va fi *totdeauna* stabil în viitor. Aceste considerații limitează considerabil utilitatea conceptului de traiectorie sau linie de univers. De aceea trebuie să considerăm *ansambluri* de linii de univers compatibile cu măsurătorile noastre (vezi fig. 2.1). Dar din moment ce abandonăm considerarea traiectoriilor individuale, renunțăm la modelul determinismului strict. Putem emite numai prezicеri statistice prognozînd rezultate *medii*.

Aceasta reprezintă o evoluție curioasă a evenimentelor. De mai mulți ani partizanii ortodoxiei clasice au încercat să elibereze mecanica cuantică de aspectele statistice (vezi capitolul 3) : este bine cunoscută remarca lui Albert Einstein : „Dumnezeu nu joacă zaruri". Este evident acum că,

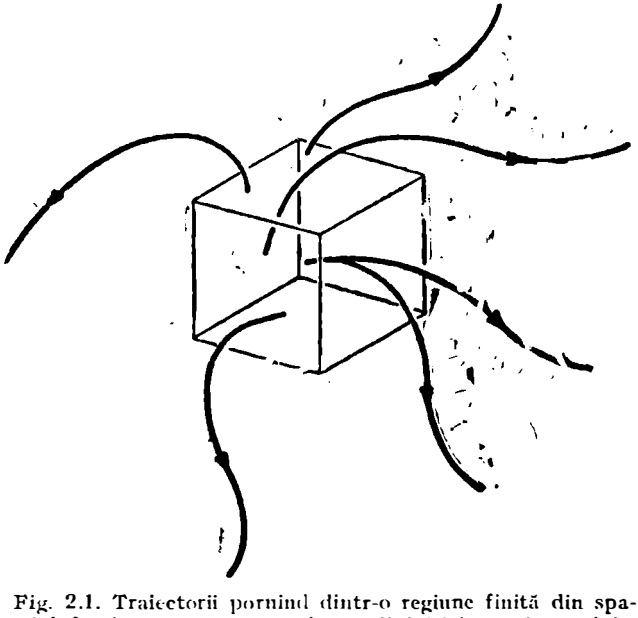


Fig. 2.1. Traiectorii pornind dintr-o regiune finită din spațiul fazelor, care corespunde stării inițiale a sistemului.

de cîte ori ne ocupăm de intervale lungi de timp, dinamica clasică are nevoie de metode statistice. Încă mai important este că dinamica clasică, care este poate cea mai elaborată dintre toate științele teoretice, nu este o știință „închisă": putem formula întrebări cu sens la care ea nu dă nici un răspuns.

Deoarece dinamica clasică este cea mai veche dintre toate teoriile științifice, dezvoltarea ei ilustrează în multe privințe dinamica evoluției științei. Putem asista la nașterea unor *modele*, la creșterea și descompunerea lor. Exemple de astfel de modele sînt conceptele de sisteme dinamice *integrabile* și *ergodice*, care vor fi descrise în paragrafele următoare ale acestui capitol. Desigur, nu se poate prezenta în acest capitol nici o descriere sistematică a bazelor teoretice ale dinamicii clasice; ne vom limita numai la sublinierea unor trăsături mai importante.

Ecuațiile hamiltoniene de mișcare și teoria ansamblurilor statistice

În mecanica clasică este convenabil să descriem starea unui sistem de particule punctiforme cu ajutorul coordonatelor $q_1, \ldots, q_s$ și impulsurilor $p_1, \ldots, p_s$. Energia sistemului capătă o importanță deosebită cînd este exprimată în funcție de aceste variabile. Ea devine atunci

$$H = E_{\text{cin}}(p_1, \ldots, p_s) + V_{\text{pot}}(q_1, \ldots, q_s), \qquad (2.1)$$

în care primul termen depinde numai de impulsuri și este energia cinetică, iar al doilea depinde numai de coordonate și este energia potențială (pentru detalii vezi Goldstein, 1950). Energia exprimată în funcție de aceste variabile este *hamiltonianul*, care joacă un rol principal în dinamica „clasică". Discuția de față se va limita numai la „sistemele" conservative, în care H nu depinde explicit de timp. Pentru un exemplu simplu se consideră un oscilator armonic unidimensional pentru care hamiltonianul este

$$H = \frac{p^2}{2m} + k\,\frac{q^2}{2}, \qquad (2.2)$$

unde m este masa, k este constanta elastică, dependentă de frecvența ν (sau viteza unghiulară, ω) a oscilatorului prin relația

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad \text{sau} \quad \omega \equiv 2\pi\nu = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tag{2.3}$$

În sistemele de mai multe corpuri, energia potențială este adesea suma unor interacțiuni între două corpuri ca în sisteme gravitaționale sau electrostatice.

În primul rînd ne interesează că, o dată cunoscut hamiltonianul H, se poate determina mișcarea sistemului. Într-adevăr, legile dinamicii clasice pot fi exprimate cu ajutorul ecuațiilor lui Hamilton,

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{și} \quad \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \ (i = 1, 2, \ldots, s). \tag{2.4}$$

O mare realizare a dinamicii clasice este exprimarea legilor sale cu ajutorul unei singure mărimi, hamiltonianul.

Să ne imaginăm un spațiu cu $2s$ dimensiuni ale cărui coordonate sînt $q_1, \ldots, p_s$ numit *spațiul fazelor*. Fiecărei stări mecanice îi corespunde un punct P_t din acest spațiu. Poziția punctului inițial P la momentul t_0 împreună cu hamiltonianul determină complet evoluția sistemului.

Să considerăm o funcție arbitrară de $q_1, \ldots, p_s$. Folosind ecuațiile lui Hamilton (2.4) variația în timp a acestei funcții va fi dată de

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\cdot\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}\right] =$$

$$= \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\cdot\frac{\partial H}{\partial q_i}\right] \equiv [f, H], \tag{2.5}$$

unde $[f, H]$ este numită *paranteza lui Poisson* a lui f cu H. Condiția pentru invariația lui f este deci

$$[f, H] = 0. \tag{2.6}$$

Evident,

$$[H, H] = \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right] = 0. \tag{2.7}$$

Această relație exprimă, simplu, conservarea energiei.

Pentru a stabili o legătură între dinamică și termodinamică este foarte util să introducem ideea de *ansamblu reprezentativ*, așa cum au făcut Gibbs și Einstein (vezi Tolman, 1938). Gibbs a definit acest ansamblu astfel: „Ne putem închipui un mare număr de sisteme de aceeași

natură, dar diferite prin configurațiile și vitezele pe care le au la un moment dat; diferențele nu sînt numai infinitezimale; ci sînt astfel încît pot cuprinde orice combinație imaginabilă de configurații și viteze ...".

De aceea, ideea de bază este ca în loc să considerăm un singur sistem dinamic, să considerăm un set de sisteme toate corespunzînd aceluiași hamiltonian. Alegerea acestui set sau ansamblu depinde de condițiile impuse sistemelor (putem de exemplu considera sisteme izolate sau sisteme în contact cu un termostat) și de condițiile inițiale. Dacă condițiile inițiale sînt bine definite, ansamblul va fi concentrat net într-o regiune oarecare a spațiului fazelor; dacă sînt prost definite, ansamblul va fi distribuit pe o regiune întinsă a spațiului fazelor.

Pentru Gibbs și Einstein ansamblul este doar un instrument de calcul pentru aflarea valorilor medii cînd nu se cunosc condițiile inițiale exacte. După cum se va vedea în acest capitol și în capitolul 7, importanța punctului de vedere al ansamblului depășește cu mult prevederile inițiale ale lui Gibbs și Einstein.

Un ansamblu Gibbs de sisteme poate fi reprezentat de un „nor" de puncte în spațiul fazelor (fig. 2.2). Cînd la limită, fiecare regiune conține un mare număr de puncte, „norul" poate fi descris ca un fluid continuu a cărui densitate în spațiul fazelor este

$$\rho(q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s, t). \qquad (2.8)$$

Deoarece numărul de puncte din ansamblu este arbitrar, ρ va fi normată, adică

$$\int \rho(q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s, t)\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}p_s = 1. \qquad (2.9)$$

De aceea,

$$\rho \mathrm{d}q_1, \ldots, \mathrm{d}p_s \qquad (2.10)$$

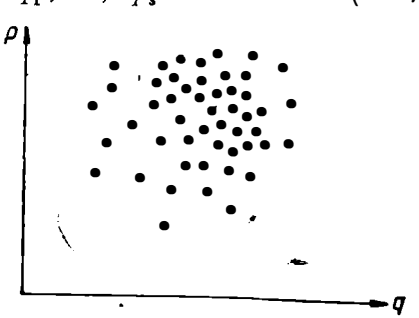


Fig. 2.2. Ansamblul Gibbs. Sistemele ale căror stări sînt descrise de diferite puncte au același hamiltonian și sînt supuse acelorași constringeri, dar diferă prin condițiile inițiale.

reprezintă *probabilitatea* de a găsi un punct reprezentativ în elementul de volum $dq_1, \ldots, dp_s$ al spațiului fazelor la momentul t.

Variația densității în fiecare element de volum al spațiului fazei este datorată diferenței între fluxurile prin frontierele ansamblului. Trăsătura remarcabilă a curgerii în spațiul fazelor este „incompresibilitatea". Cu alte cuvinte, divergența curgerii se anulează. Într-adevăr folosind ecuațiile (2.4) ale lui Hamilton, se obține

$$\sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{dq_i}{dt}\right)+\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{dp_i}{dt}\right)\right]=0. \qquad (2.11)$$

Deci volumul în spațiul fazelor se conservă în timp (vezi fig. 2.3).

Folosind ecuația (2.11) se obține o ecuație de mișcare simplă pentru densitatea ρ în spațiul fazelor. Așa cum se arată în tratate (Tolman, 1938), aceasta este binecunoscuta ecuație Liouville, care se poate scrie sub forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i}-\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right]=[H,\rho]. \qquad (2.11')$$

în care (ca și în ecuația (2.5)) paranteza dreaptă reprezintă paranteza Poisson a lui H cu ρ. Deoarece este adesea convenabil să utilizăm *operatori*, înmulțim ecuația (2.11) cu $i=\sqrt{-1}$ și scriem

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t}=L\rho \qquad (2.12)$$

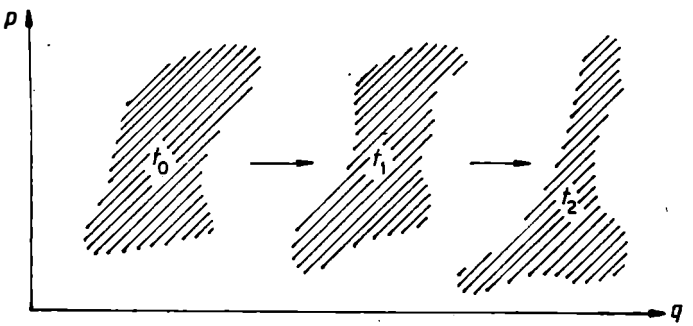


Fig. 2.3. Conservarea volumului în spațiul fazelor.

unde L este acum un *operator* liniar,

$$L = -i \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} + i \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} . \qquad (2.13)$$

Conceptul de operator va fi discutat în detaliu în paragraful următor. Pentru simplificarea notațiilor, am considerat un singur grad de libertate. Înmulțirea cu i este introdusă pentru ca L să devină *operator hermitic*, cum sînt operatorii din mecanica cuantică studiați în capitolul 3. Definiția operatorilor hermitici poate fi găsită în orice tratat. Definiția operatorului în sistemele mecanicii cuantice va fi dată în capitolul 3, în paragraful despre operatori și complementaritate. Diferența fundamentală dintre acești operatori este stabilită de *spațiul* în care ei acționează: în dinamica clasică L acționează în spațiul *fazelor*, iar în mecanica cuantică el acționează în spațiul *coordonatelor* sau al *impulsurilor*. Operatorul lui Liouville a fost utilizat intensiv în lucrări recente de mecanică statistică (vezi Prigogine, 1962).

Interesul nostru în teoria ansamblurilor este evident. Chiar dacă nu cunoaștem condițiile inițiale exacte, putem considera densitatea Gibbs și calcula valoarea medie a oricărei proprietăți mecanice $A(p, q)$, astfel încît folosind media ansamblului, să se obțină

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) \rho dq dp. \qquad (2.14)$$

Să observăm de asemenea că se poate da cu ușurință o soluție formală a ecuației Liouville (2.12), cum ar fi

$$\rho(t) = e^{-iLt} \rho(0). \qquad (2.12')$$

Această expresie poate fi verificată prin diferențierea directă. Aici este necesar un avertisment. Abordarea prin ansamblul Gibbs introduce un concept de probabilitate prin intermediul funcției de densitate ρ în spațiul fazelor. Aceasta permite studiul atît al cazurilor *pure*, pentru care se prescriu condiții inițiale, cît și al *amestecurilor*, care corespund diferitelor condiții inițiale posibile. În orice caz, evoluția în timp a funcției de densitate are un caracter dinamic strict determinist. Nu există nici o *legătură simplă* cu *procesele probabilistice* (sau „*stochastice*"), ca mișcarea browniană menționată în capitolul 1. Aici nu apar concepte de tipul probabilității de tranziție. Distincția surprinzătoare

provine din rolul timpului. Soluția (2.12′) are sens atît pentru t pozitiv, cît și pentru t negativ, pe cînd soluția (2.13) se referă numai la t pozitiv. (În formulare matematică, ecuația (2.12′) corespunde unui grup, iar (2.13) unui semigrup.)

Operatori

Operatorii sînt în general introduși în studiul mecanicii cuantice. Problemele mecanicii cuantice vor fi discutate în capitolul 3, dar pentru moment este suficient numai să subliniem că operatorii apar și în dinamica clasică, atunci cînd se adoptă punctul de vedere al ansamblurilor. Într-adevăr, conceptul de operator Liouville a fost deja introdus în ecuația (2.13).

Un operator are în general *funcții proprii* și *valori proprii*. Cînd un operator acționează asupra uneia dintre funcțiile sale proprii, rezultă funcția proprie înmulțită cu valoarea proprie asociată. Fie, de exemplu, operatorul A ce corespunde diferențierii de ordinul doi,

$$A \equiv \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} . \tag{2.15}$$

Dacă acționează asupra unei funcții arbitrare (fie aceasta x^2), operatorul transformă funcția în altă funcție. Unele funcții rămîn însă neschimbate: de exemplu, să considerăm „problema cu valori proprii"

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} u = \lambda u, \tag{2.16}$$

ale cărei soluții sînt

$$u = \sin kx \tag{2.17}$$

și

$$\lambda = -k^2, \tag{2.18}$$

în care k este un număr real. Acestea sînt, respectiv, funcțiile proprii și valorile proprii asociate cu operatorul considerat.

Valorile proprii pot fi discrete sau continue. Pentru a înțelege diferența, să reluăm problema cu valori proprii (2.16). Pînă acum nu s-au introdus condiții la limită, dar acum vor impune condiția ca funcția proprie să fie nulă la limitele domeniului, corespunzătoare la $x = 0$ și $x = L$.

Acestea sînt condițiile la limită care apar natural în mecanica cuantică. Interpretarea fizică: particula este închisă în acest domeniu. Aceste condiții la limită sînt ușor satisfăcute. Într-adevăr, condițiile

$$\sin kx = 0, \quad \text{pentru} \quad x = 0, L, \tag{2.19}$$

conduc la

$$kL = n\pi, \tag{2.20}$$

în care n este întreg și

$$k^2 = \frac{n^2\pi^2}{L^2}. \tag{2.21}$$

Se observă că intervalul dintre două stări permise depinde de mărimea domeniului. Deoarece intervalul este invers proporțional cu L^2, la limita sistemelor mari se obține ceea ce se numește un *spectru continuu*, în loc de un spectru discret obținut în cazul sistemelor finite.

Adesea trebuie să considerăm limite ceva mai complexe în care atît volumul sistemului, V, cît și numărul de particule, N, sînt infinite, deși raportul lor rămîne constant,

$$N \to \infty, \; V \to \infty, \; \frac{N}{V} = \text{const.} \tag{2.22}$$

Aceasta este *limita termodinamică*, care joacă un rol însemnat în studiul comportării termodinamice a sistemelor de mai multe corpuri.

Distincția dintre spectrele continue și cele discrete este foarte importantă în descrierea evoluției în timp a densității în spațiul fazelor ρ. Dacă spectrul lui L este discret, ecuația lui Liouville (2.11') conduce la o mișcare periodică. Natura mișcării se schimbă însă drastic, dacă L are un spectru continuu.

Vom reveni la acest subiect în paragraful despre dezintegrarea particulelor instabile din capitolul 3. Este în orice caz important de observat că un sistem *clasic finit* poate avea un spectru continuu, spre deosebire de ceea ce se întîmplă în mecanica cuantică.

Ansambluri de echilibru

Așa cum s-a menționat în capitolul 1, apropierea de echilibrul termodinamic reprezintă evoluția spre o stare finală ce acționează ca un atractor pentru condițiile ini-

țiale. Nu este dificil de a ne da seama ce înseamnă aceasta din punctul de vedere al funcției de distribuție Gibbs în spațiul fazelor. Fie un ansamblu ai cărei membri au toți aceeași energie E. Densitatea Gibbs ρ este nulă, excepție putînd face suprafața de energie definită de relația

$$H(p, q) = E. \tag{2.23}$$

Considerăm pentru început o distribuție arbitrară pe această suprafață de energie. Această distribuție evoluează apoi în timp, în conformitate cu ecuația lui Liouville. Cea mai simplă imagine a echilibrului termodinamic se obține presupunînd că în această stare distribuția ρ devine constantă pe suprafața de energie. Aceasta a fost ideea fundamentală a lui Gibbs; el a numit distribuția corespunzătoare *ansamblu microcanonic* (Gibbs, 1902). Gibbs a reușit să demonstreze că această presupunere conduce la legile termodinamicii de echilibru (vezi capitolul 4). În afara ansamblului microcanonic, el a introdus și alte ansambluri, ca de exemplu *ansamblul canonic* care corespunde sistemelor în contact cu un rezervor mare de energie la temperatură uniformă T. Acest ansamblu conduce de asemenea la legile termodinamicii de echilibru și permite o interpretare moleculară remarcabil de simplă a unor proprietăți termodinamice ca entropia de echilibru. Nu ne vom ocupa însă aici de aceste probleme; în schimb ne vom concentra atenția asupra întrebării fundamentale: ce fel de condiții trebuie să impunem dinamicii unui sistem pentru a ne asigura că funcția de distribuție tinde către ansamblul microcanonic sau canonic?

Sisteme integrabile

Evoluția dinamicii clasice a fost dominată, cea mai mare parte a secolului XIX, de ideea *sistemelor integrabile* (vezi Goldstein, 1950). Ideea poate fi ilustrată ușor de oscilatorul armonic. În locul variabilelor canonice q și p se introduc noi variabile J și α. Acestea se definesc astfel:

$$\begin{aligned} q &= \left(\frac{2J}{m\omega}\right)^{1/2} \sin \alpha, \\ p &= (2m\omega J)^{1/2} \cos \alpha. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Această transformare este foarte asemănătoare cu transformarea de la coordonate carteziene la coordonate polare; α este numită variabila unghiulară, iar J, care este impulsul corespunzător, variabila de acțiune (vezi fig. 2.4). Cu aceste variabile, ecuația (2.2) ia forma simplă

$$H = \omega J. \tag{2.25}$$

Am efectuat o *transformare canonică* în care o formă de hamiltonian, (2.2), a fost transformată în alta, (2.25). Oare ce am realizat? În noua formă energia nu mai este divizată în cinetică și potențială. Ecuația (2.25) ne furnizează direct energia totală. Utilitatea acestor transformări rezultă pentru probleme mai complicate. Atîta vreme cît apare energie potențială, nu putem atribui energie fiecărui corp ce compune sistemul, deoarece o parte a energiei se află „între" aceste corpuri. Transformarea canonică este o reprezentare nouă care ne permite să ne referim la corpuri sau particule bine definite, deoarece energia potențială a fost eliminată. Obținem astfel un hamiltonian de forma

$$H = H(J_1, \ldots, J_s), \tag{2.26}$$

care depinde numai de variabilele de acțiune. Conform cu definiția, sistemele pentru care putem transforma ecuația

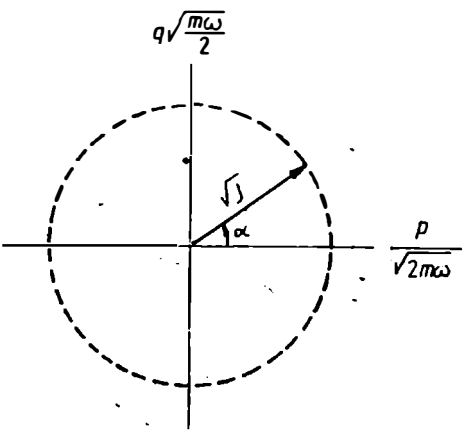


Fig. 2.4. Transformarea de la coordonate carteziene (p și q) la variabile de acțiune și unghi (J și, respectiv, α) pentru oscilatorul armonic.

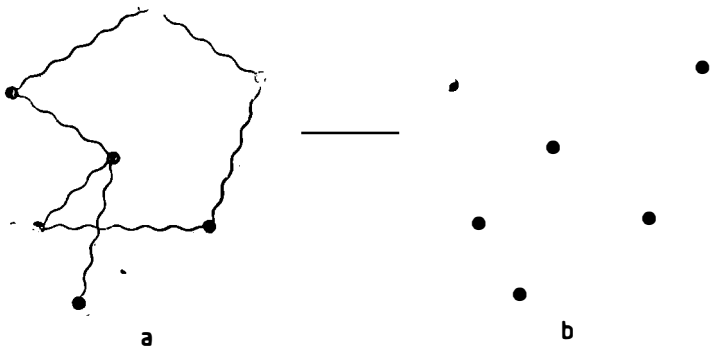


Fig. 2.5. Eliminarea energiei potențiale (reprezentată în partea A prin linii ondulate) pentru sisteme integrabile.

(2.1) în (2.14) și (2.23) în (2.26) printr-o schimbare de variabilă adecvată sînt sisteme integrabile ale dinamicii. În aceste sisteme putem „elimina prin transformare" energia potențială în modul reprezentat schematic în figura 2.5.

Lumea fizică cum ar fi aceea reprezentată de particule elementare și interacțiunile lor, corespunde oare unui sistem integrabil? Această problemă fundamentală va fi discutată în capitolul 3.

O altă trăsătură surprinzătoare a transformării în variabile de acțiune și unghiulare este că în ecuația (2.25) frecvența ω a oscilatorului armonic este prezentă explicit în hamiltonian (și nu trebuie să fie dedusă prin integrarea ecuațiilor de mișcare). Similar, pentru cazul general avem s frecvențe $\omega_1, \ldots, \omega_s$, fiecare fiind legată de hamiltonian prin ecuații de forma

$$\omega_i = \frac{\partial H}{\partial J_i}. \tag{2.27}$$

Coordonatele care prin definiție, sînt variabilele unghiulare $\alpha_1, \ldots, \alpha_s$ corespund variabilelor de acțiune J_i. Mărimile fizice sînt funcții periodice de aceste variabile unghiulare.

Scrierea hamiltonianului în variabile de acțiune (ecuația (2.26)) are unele consecințe importante. Ecuațiile canonice devin (vezi ecuațiile (2.4) și (2.27))

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial J_i}, \qquad \frac{\mathrm{d}J_i}{\mathrm{d}t} = 0, \qquad \alpha_i = \omega_i t + \delta_i. \tag{2.28}$$

De aceea fiecare variabilă de acțiune este o constantă a mișcării, iar variabilele unghiulare sînt funcții liniare de timp.

În secolul al XIX-lea matematicienii și fizicienii, care s-au ocupat de probleme de dinamică clasică, au căutat sisteme integrabile, deoarece, o dată transformate în formă de hamiltonian (ecuația (2.26)), problema integrării (rezolvarea ecuației de mișcare) devine banală. Astfel, comunitatea științifică a fost șocată cînd Heinrich Bruns a dovedit pentru prima dată (același lucru a făcut Poincaré pentru cazuri mai generale) că cele mai interesante probleme de dinamică clasică, începînd cu problema celor trei corpuri (de exemplu sistemul Soare—Pămînt—Lună), nu conduc la sisteme integrabile (Poincaré 1889). Cu alte cuvinte, nu putem găsi o transformare canonică care să conducă la un hamiltonian de forma (2.26); de aceea nu putem găsi invarianți, ca variabilele de acțiune J_i, printr-o transformare canonică. Într-un anume sens, acesta a fost punctul la care dezvoltarea dinamicii clasice s-a terminat.

Teorema fundamentală a lui Poincaré va fi discutată mai tîrziu, în paragraful intitulat „Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile nici ergodice". Pentru moment, trebuie menționat că în studiul legăturii dintre dinamică și termodinamică, teorema lui Poincaré este deosebit de utilă. În general, dacă sistemele fizice ar aparține clasei sistemelor integrabile, ele nu și-ar putea uita condițiile inițiale; dacă variabilele de acțiune $J_1, \ldots, J_s$ ar avea valori inițiale prescrise le-ar păstra pentru totdeauna, iar funcția de distribuție nu ar putea niciodată deveni uniformă pe suprafața microcanonică corespunzătoare unei valori date E a energiei. În mod clar, starea finală ar depinde puternic de pregătirea sistemului, iar concepte ca evoluția spre echilibru și-ar pierde sensul.

Sisteme ergodice

Dificultățile legate de utilizarea sistemelor integrabile pentru a încorpora apropierea de echilibru i-a determinat pe James Clerk Maxwell și Ludwig Boltzmann să-și îndrepte atenția către alt tip de sistem dinamic. Ei au introdus ceea ce în general se numește astăzi *ipoteza ergodică*. În cuvintele lui Maxwell „Singura presupunere ne-

cesară pentru a dovedi direct problema echilibrului termodinamic este următoarea: dacă sistemul este lăsat liber în starea lui de mișcare reală, va trece mai curînd sau mai tîrziu prin fiecare fază ce este conformă cu ecuația energiei". Matematicienii au arătat că traiectoria nu poate umple „o suprafață" și că afirmația trebuie modificată, astfel încît să arate că sistemul va ajunge arbitrar de aproape de fiecare punct al suprafeței energiei, în conformitate cu ipoteza cvasiergodică (vezi Farquhar, 1964).

Este interesant să amintim că ne ocupăm de un prototip al sistemelor dinamice, care este opusul punctului de vedere întîlnit în studiul sistemelor integrabile. În acest prototip este esențial că numai o singură traiectorie „acoperă" întreaga suprafață a energiei. Sistemele ergodice au numai un invariant în loc de cei s invarianți, $J_1, J_2, \ldots, J_s$ ai sistemelor integrabile. Dacă nu uităm că ne interesează în general sisteme cu mai multe corpuri, pentru care s este de ordinul numărului lui Avogadro, adică de $\sim 6 \times 10^{23}$, diferența este într-adevăr izbitoare.

Nu există nici un dubiu în legătură cu existența sistemelor dinamice ergodice, chiar de tip simplu. Un exemplu de evoluție ergodică a timpului este mișcarea unui pătrat unitar, bidimensional, căreia îi corespund ecuațiile

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \quad \text{și} \quad \frac{dq}{dt} = 1. \tag{2.29}$$

Aceste ecuații se rezolvă ușor cu condiții la limită periodice pentru a da soluțiile

$$\begin{aligned} p(t) &= p_0 + \alpha t, \\ q(t) &= q_0 + t. \end{aligned} \quad \text{(modul 1)} \tag{2.30}$$

Traiectoria fazei este deci

$$p = p_0 + \alpha(q - q_0). \tag{2.31}$$

Caracteristicile fundamentale ale traiectoriei depind de valoarea lui α, pentru care trebuie distinse două cazuri. Dacă α este un număr rațional, de exemplu $\alpha = m/n$, traiectoria va fi periodică și se va repeta după o perioadă $T = n$. Atunci sistemul nu este ergodic. Pe de altă parte, dacă α este irațional, traiectoria va satisface condiția ipotezei cvasiergodice. Ea va trece arbitrar de aproape de fiecare punct al pătratului unitate. Ea va „umple" suprafața pătratului (fig. 2.6).

Este important de notat pentru ceea ce urmează că, în ciuda ergodicității mișcării, fiecare mică regiune a fluidu-

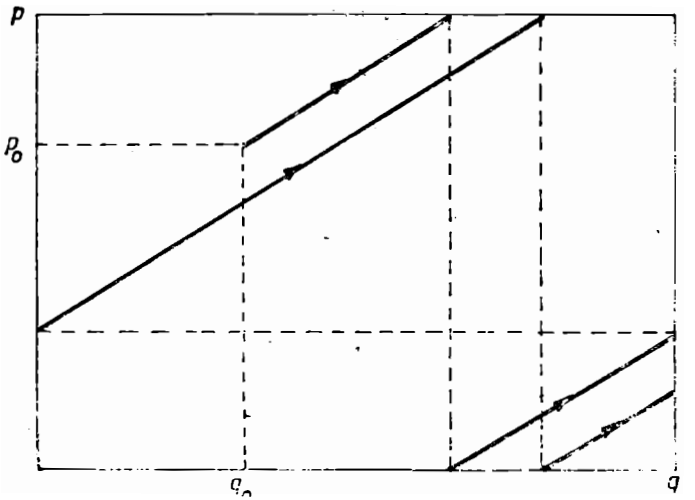


Fig. 2.6. Traiectoria fazei dată de ecuația (2.31). Pentru α irațional traiectoria este densă pe pătratul unitar.

lui spațiului fazelor se mișcă fără deformare, deoarece dreptunghiul $\Delta p\ \Delta q$ își păstrează nu numai mărimea, dar și forma ($\mathrm{d}\Delta p/\mathrm{d}t = \mathrm{d}\Delta q/\mathrm{d}t = 0$, ca urmare a ecuațiilor (2.29)). Această comportare contrastează cu alte tipuri de mișcare (vezi capitolul 7 și anexa A) în care mișcarea fluidului fazei conduce la turbulențe violente.

În ecuațiile de mișcare (2.29), α și 1 sînt două frecvențe caracteristice (ω_1 și ω_2); una dintre ele este legată de p, iar cealaltă de q. Se poate scrie

$$\omega_1 = \alpha, \qquad \omega_2 = 1.$$

Ambele sînt constante, ca și frecvența oscilatorului armonic (vezi ecuația (2.25)).

Cînd o problemă de dinamică implică mai mult decît o frecvență, apare necesitatea așa-numitei independențe liniare a frecvențelor. Dacă α este rațional, se pot găsi numerele m_1 și m_2 ambele diferite de zero, astfel încît

$$m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = 0. \tag{2.32}$$

Frecvențele sînt atunci liniar *dependente*. Pe de altă parte, dacă α este irațional, egalitatea (2.24) nu poate fi satisfăcută cu numere m_1 și m_2 diferite de zero. Atunci frecvențele sînt liniar *independente*.

În jurul anului 1930 George Birkhoff, John von Neumann, Heinz Hopf și alții au dat în lucrările lor o formă matematică exactă problemei ergodice în mecanica clasică. (Pentru bibliografie vezi Farquhar, 1964 și Balescu, 1975.) După cum am discutat, curgerea în spațiul fazelor conservă volumul (sau „măsura") (fig. 2.7). Rămîn încă deschise multe posibilități. Într-un sistem ergodic fluidul fazelor mătură tot spațiul fazelor disponibil pe suprafața microcanonică, dar, după cum s-a văzut, fără modificarea formei acesteia. Există însă tipuri mult mai complicate de curgere: nu numai că fluidul fazelor mătură întregul volum al spațiului fazelor, dar forma inițială a elementului este puternic distorsionată. Volumul inițial trimite în toate direcțiile brațe ca ale amoebei, așa încît distribuția devine uniformă după o lungă perioadă de timp, indiferent de configurația ei inițială. Astfel de sisteme se numesc *sisteme cu amestecare* și au fost investigate pentru prima dată de Hopf. Nu putem spera să desenăm o figură simplă care ar corespunde acestei curgeri, deoarece două puncte vecine, indiferent cît de apropiate, pot diverge. Chiar dacă pornim cu o distribuție de formă simplă, se obține în timp un „monstru", așa cum Benoit Mandelbrot a numit obiectele de asemenea complexitate (Mandelbrot, 1977). Poate că o analogie biologică poate clarifica un astfel de grad de complexitate: de exemplu, volumul unui plămîn și ierarhia alveolelor pe care le conține.

Există curgeri cu proprietăți chiar mai puternice decît curgerea cu amestecare, care au fost investigate de Kolmogorov și Ya Sinai (vezi Balescu, 1975). Deosebit de interesantă este *curgerea K*, ale cărei proprietăți sînt apropiate de cele ale sistemelor stochastice. De fapt, cînd trecem de la curgerea ergodică la curgerea cu amestecare și apoi la curgerea K, mișcarea în spațiul fazelor devine din ce în ce mai imprevizibilă. Ne îndepărtăm tot mai mult de ideea de determinism, care a fost considerată mult timp trăsătura caracteristică a dinamicii clasice. (Un exemplu ce utilizează „transformarea brutarului" este tratat în anexa A.)

Distincția între aceste tipuri diferite de curgere se poate face ușor pe baza proprietăților spectrale ale lui L. De exemplu, pentru un sistem ergodic *singura* soluție a ecuației

$$L\,\Phi = 0 \tag{2.33}$$

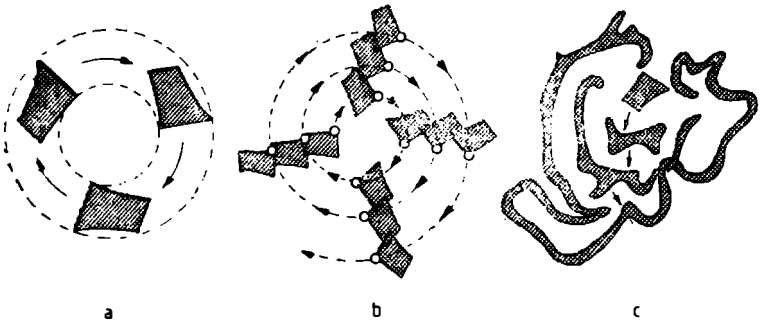
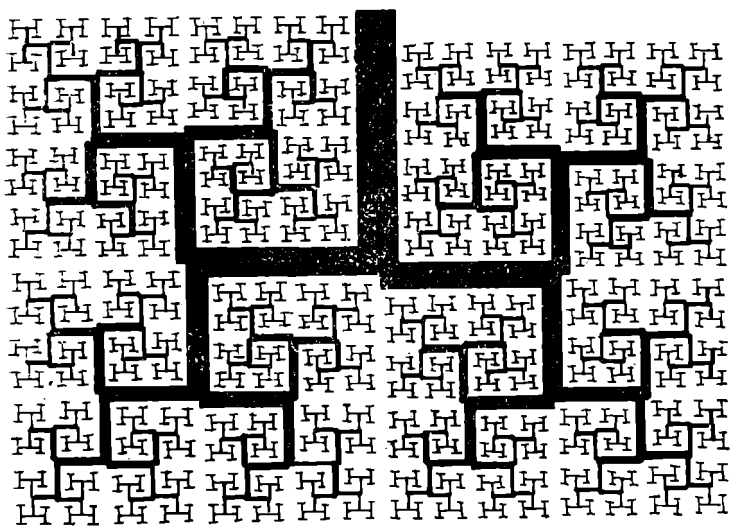


Fig. 2.7. Diferite tipuri de curgere în spațiul fazelor: (a) neergodic; (b) ergodic dar fără amestecare; (c) cu amestecare.

UN MODEL AL PLĂMÎNULUI



Din *Fractals: Form, Chance and Dimension*, de Benoit B. Mandelbrot (W. H. Freeman and Company).

este

$$\Phi = \Phi(H) \tag{2.34}$$

și de aceea corespunde unei constante pe suprafața microcanonică.

Referindu-ne la ecuația (2.13), observăm că ecuația (2.34) este într-adevăr o soluție a ecuației (2.33) și anume

singura soluție ceea ce reprezintă trăsătura caracteristică a sistemelor ergodice). Similar (vezi, de exemplu, Lebowitz, 1972), amestecarea implică proprietatea mai puternică și anume că L să nu aibă nici o valoare proprie discretă în afară de zero. În fine, curgerea K impune, în plus față de amestecare, ca multiplicarea soluțiilor (adică numărul de soluții pentru o valoare proprie dată) să fie constantă.

Faptul că „imprevizibilitatea" sau „caracterul întîmplător" ale mișcării sînt legate de proprietăți atît de simple ale operatorului Liouville reprezintă un rezultat neașteptat al teoriei ergodice. Într-o serie de articole remarcabile, Sinai (vezi de exemplu Balescu, 1975) a reușit să demonstreze că un sistem de două sau mai multe sfere rigide, aflate într-o cutie, reprezintă o curgere K (și de aceea, de asemenea, curgere cu amestecare și ergodică). Din nefericire, nu se știe dacă acest fapt rămîne adevărat în legătură cu alte legi (mai puțin singulare) ale interacțiunii. Cu toate acestea, majoritatea fizicienilor au împărtășit părerea că aceasta este numai o dificultate formală și că baza mecanică a apropierii de echilibru observată în sisteme fizice trebuie să se afle în teoria sistemelor ergodice.

Punctul de vedere după care sistemele dinamice sînt în general ergodice a fost atacat pentru prima dată într-un articol de Kolmogorov (1954). El a arătat că, pentru clase mari de sisteme dinamice care interacționează se pot construi orbite periodice în limitele unui subspațiu (invariant *tori*) al suprafeței ergodice. Au fost și alte investigații care ne-au slăbit credința în universalitatea sistemelor ergodice. De exemplu Enrico Fermi, John Pasta și Stanislaw Ulam (vezi Balescu, 1975) au obținut un rezultat deosebit: ei au efectuat o investigație numerică a comportării unui lanț cuplat de oscilatori anarmonici. Ei așteptau ca acest sistem să atingă echilibrul termic rapid, dar au găsit oscilații periodice de energie ale diferitelor moduri normale. Lucrarea lui Kolmogorov a fost extinsă de Arnold și Moser și a condus la așa-zisa teorie KAM. Cel mai important aspect ale acestei noi teorii este probabil faptul că, *independent* de ergodicitate, sisteleme dinamice pot conduce la mișcarea aleatorie similară în oarecare măsură cu tipul de mișcare ce are loc în sistemele cu amestecare sau cu curgere K. Să studiem mai detaliat acest rezultat.

Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile, nici ergodice

O idee clară asupra comportării sistemelor dinamice ne putem face numai trecînd la calcule numerice. Primele studii de acest fel au fost efectuate de Michel Henon și Carl Heiles în 1964 (vezi bibliografia), iar de atunci mulți autori, printre care John Ford și colaboratorii, au dezvoltat domeniul (vezi Balescu, 1975). Sistemele utilizate în astfel de calcule au în general două grade de libertate, iar calculele sînt efectuate pentru o valoare dată a energiei. Astfel, rămîn trei variabile independente (deoarece impunînd energia totală rezultă o condiție ce implică cele două impulsuri p_1, p_2 și cele două coordonate, q_1, q_2). Apoi se concepe un program de calculator pentru a rezolva ecuațiile de mișcare și a reprezenta punctele de intersecție ale traiectoriei cu planul q_2, p_2. Pentru a simplifica și mai mult procedura se reprezintă numai jumătate din aceste intersecții, anume acelea în care traiectoria este „ascendentă", adică $p_1 > 0$ (vezi fig. 2.8).

Comportarea dinamică a sistemului poate fi clar citită pe aceste reprezentări care au fost deja folosite de Poincaré. Dacă mișcarea este periodică, intersecția este un punct. Dacă traiectoria este condițional periodică, adică este limitată la un tor, interacțiunile succesive urmează o curbă închisă în planul q_2, p_2. Dacă traiectoria este „aleatorie", în sensul că se deplasează întîmplător prin spațiul fazelor, punctul de intersecție se deplasează tot întîmplător prin plan. Cele trei posibilități sînt reprezentate în figura 2.9.

Ford și alții au observat că un sistem dinamic se poate schimba din condițional periodic în „aleatoriu", depinzînd de circumstanțe. Pentru a analiza această constatare, să pornim cu hamiltonianul care constă din suma unui hamiltonian neperturbat, H_0, care depinde numai de impulsurile canonice, și o perturbație, care depinde de impulsurile canonice și coordonatele canonice,

$$H = H_0(J_1, J_2) + V(J_1, J_2, \alpha_1, \alpha_2). \qquad (2.35)$$

Dacă perturbațiile ar fi absente, J_1 și J_2 ar fi variabilele de acțiune ale problemei și am avea două frecvențe „ne-

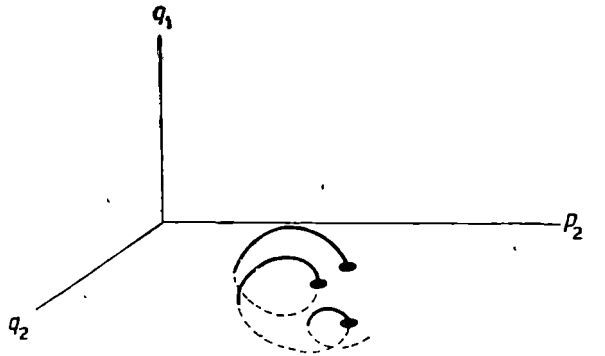


Fig. 2.8. O traiectorie tridimensională pentru sistemul Henon-Heiles.

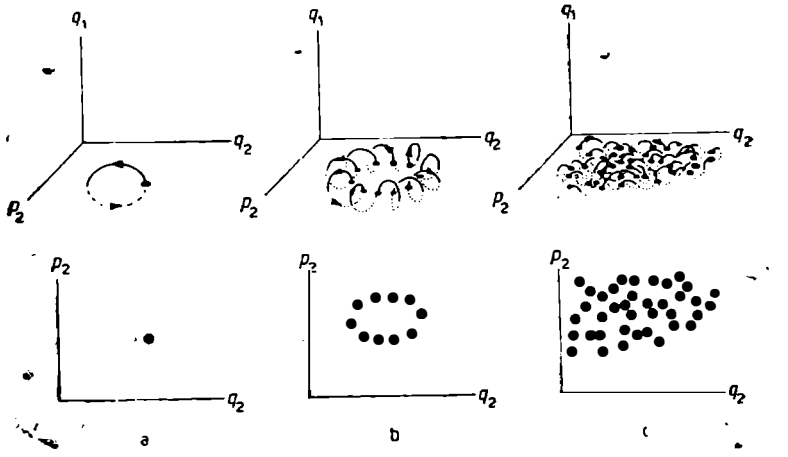


Fig. 2.9. rite tipuri de traiectorii: (a) periodică; (b) periodică condiționat; (c) aleatorie.

perturbate" dependente de hamiltonianul H_0 și date (ca în ecuația (2.27)) de relațiile

$$\omega_1 = \frac{\partial H_0}{\partial J_1}, \qquad \omega_2 = \frac{\partial H_0}{\partial J_2}. \tag{2.36}$$

Diferența esențială dintre acest exemplu și cel al oscilatorului armonic este că, în general, H_0 nu va fi liniar în variabilele J, iar cele două frecvențe vor fi dependente de acțiune.

Să examinăm acum efectul perturbației V din hamiltonian (ecuația (2.35)). Din cauză că această mărime este în general o funcție periodică de variabilele unghiulare α_1, α_2, o putem scrie în forma generală de serie Fourier. Putem considera o perturbație tipică de forma

$$V = \sum_{n_1, n_2} V_{n_1 n_2}(J_1, J_2) e^{i(n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2)}. \tag{2.37}$$

Este interesant că soluția ecuației de mișcare, obținută prin teoria perturbațiilor, include totdeauna termeni de ordine,

$$\frac{V_{n_1 n_2}}{n_1\omega_1 + n_2\omega_2}, \tag{2.38}$$

care corespund rapoartelor dintre energia potențială și sumele frecvențelor pentru sistemul neperturbat. Acest fapt conduce la o comportare „periculoasă" cînd coeficientul Fourier $V_{n_1 n_2}$ nu se anulează *la rezonanță* pentru care

$$n_1\omega_1 + n_2\omega_2 = 0. \tag{2.39}$$

Expresia (2.38) este nedefinită și de aceea ne așteptăm la o comportare anormală.

Experimentele numerice au arătat că existența rezonanțelor transformă comportarea periodică sau cvasiperiodică în comportare aleatorie (vezi fig. 2.9). Rezonanțele distrug simplitatea mișcării dinamice. Ele corespund transferului de mari cantități de energie sau impuls de la un grad de libertate la altul. În calculele numerice se consideră în general numai un număr finit de rezonanțe, de exemplu două. Ar fi însă important să studiem ce s-ar întîmpla, dacă numărul de rezonanțe ar fi infinit; cu alte cuvinte, dacă ar fi rezonanțe în fiecare regiune a planului J_1, J_2, indiferent cît de mic este acest plan. Acesta este cazul ce corespunde teoremei lui Poincaré asupra inexistenței sistemelor integrabile, menționate mai devreme. Rezonanțele conduc la o mișcare atît de neregulată, încît alți invarianți ai mișcării decît hamiltonianul nu mai sînt funcții analitice de variabilele de acțiune. Vom numi acest fenomen „catastrofa Poincaré"; el va juca un rol important în capitolele următoare ale acestei cărți. Catastrofa Poincaré este un fenomen foarte răspîndit. El apare în majoritatea problemelor de dinamică ce-și au originea în celebra problemă a celor trei corpuri.

Teoria lui Edmund Whittaker asupra „integralelor adelfice" (1937) a constituit o bună ilustrare pentru sensul fizic al teoremei fundamentale a lui Poincaré. Să considerăm o traiectorie, care începe într-un punct A în spațiul acțiunii J_1, J_2 din figura 2.10 și frecvențele ω_1, ω_2 în acest punct. Whittaker a reușit să rezolve formal problema mișcării pentru o largă clasă de hamiltonieni prin dezvoltare în serie, dar tipul de dezvoltare în serie diferă crucial după cum frecvențele sînt sau nu rațional independente (sau comensurabile). Deoarece ω_1 și ω_2 sînt în general funcții continue de variabile de acțiune, ele vor fi rațional dependente de fiecare dată cînd raportul lor este un număr rațional de forma m/n și vor fi rațional independente, dacă raportul nu este un număr rațional. De aceea, tipul de mișcare este diferit pentru două puncte A și B, chiar dacă acestea sînt foarte apropiate, deoarece fiecare număr rațional este înconjurat de numere iraționale și invers. Acesta este conținutul fundamental al conceptului de stabilitate slabă, deja menționat. Catastrofa Poincaré poate în mod clar conduce la mișcare „aleatorie". În sisteme integrabile, o traiectorie poate fi văzută ca „intersecția" invarianților mișcării. De exemplu, în cazul a două grade de libertate o traiectorie corespunde intersecției celor două suprafețe, $J_1 = \delta_1$ și $J_2 = \delta_2$, unde δ_1 și δ_2 sînt constante date (vezi ecuația (2.26)). Ori de cîte ori ne ocupăm de catastrofa Poincaré invarianții mișcării, ca și intersecția lor, devin funcții neanalitice, „patologice" (fig. 2.11).

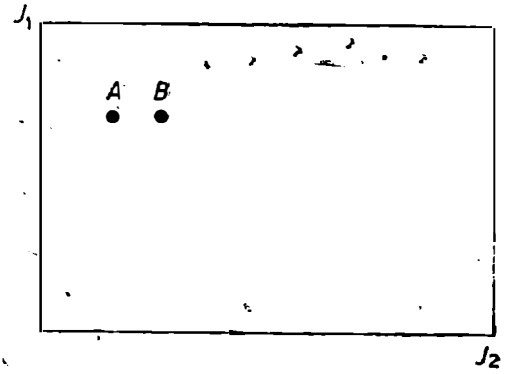


Fig. 2.10. Teoria lui Whittaker (vezi detalii în text.

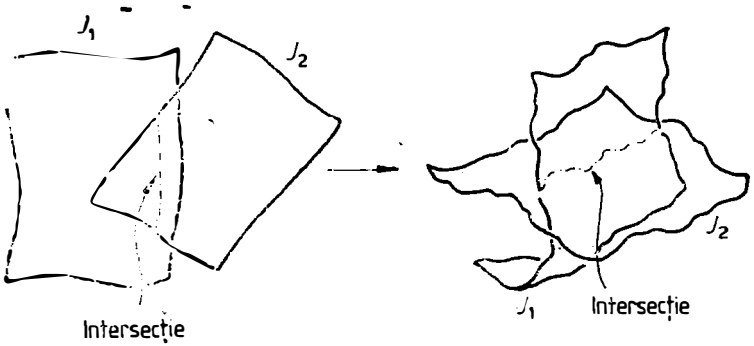


Fig. 2.11. Traiectoria în spațiul fazelor ca intersecție a două suprafețe invariante.

Sistemele neintegrabile, în care apare catastrofa Poincaré, sînt mai complicate decît sistemele ergodice (sau cu amestecare). Datorită teoriei Kolmogorov, Moser și Arnold în cazul sistemelor neintegrabile există în general *ambele* mișcări: periodică, limitată la o parte a spațiului fazelor disponibil, *și* haotică, „acoperind" tot spațiul fazelor. Ambele tipuri de mișcare pot avea o măsură pozitivă. Dimpotrivă mișcările limitate ale sistemelor ergodice (sau cu amestecare) pot avea măsură zero. Consecințele acestei situații sînt analizate în următorul paragraf.

Stabilitate slabă

După cum s-a văzut, există cel puțin două tipuri de situații, în care mișcarea dinamică introduce elemente aleatorii. Prima corespunde curgerii cu amestecare (sau curgerilor care satisfac condiții mai puternice, ca de exemplu curgeri K), iar a doua corespunde catastrofei Poincaré, în care rezonanțele împiedică „continuarea" invarianților neperturbați ai mișcării cînd se inițiază o interacție. Cele două situații sînt destul de diferite. În primul caz, sistemele dinamice sînt caracterizate printr-un operator Liouville cu proprietăți spectrale, bine definite (de exemplu spectru continuu); în al doilea caz, esențială este descompunerea lui H (vezi ecuația (2.35)) în *două* părți, H_0 și V. Cu toate acestea, în ambele cazuri mișcarea este astfel încît două traiectorii, oricît ar fi de apropiate punctele

lor de pornire, pot diverge mult în timp. Aceasta corespunde la ceea ce se numește adesea *instabilitatea mișcării* și este evident importantă pentru comportarea pe termen lung a sistemelor dinamice. Pentru a stabili diferența dintre această comportare și cea a sistemelor simple, să considerăm un pendul simplu, pentru care hamiltonianul este

$$H = \frac{p^2}{2ml^2} - mgl \cos \theta, \tag{2.40}$$

în care primul termen este energia cinetică, iar al doilea energia potențială a cîmpului gravitațional. Coordonata q este înlocuită cu θ, unghiul de deviație.

Un astfel de pendul poate avea două mișcări: el poate ori oscila în jurul poziției de echilibru, ori se poate roti în jurul punctului de suspensie. Rotația este posibilă numai cînd energia pendulului este suficient de mare. Regiunea în care este posibilă o mișcare sau alta poate fi reprezentată în spațiul fazelor ca în figura 2.12. Este important pentru noi că puncte vecine din spațiul fazelor corespunzînd la vibrație sau rotație aparțin aceleiași regiuni. De aceea, vom putea decide dacă sistemul se va roti sau va vibra chiar pe baza unor informații limitate despre starea inițială a sistemului.

Această proprietate dispare în sisteme în care stabilitatea este slabă. În astfel de sisteme un tip de mișcare poate apărea în orice vecinătate a altui tip de mișcare (vezi fig. 2.13). În acest caz creșterea preciziei observației noastre nu are nici un sens. Microstructura spațiului faze-

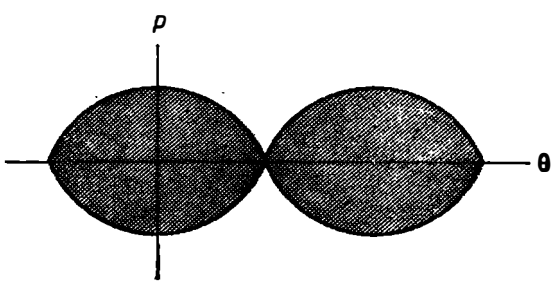


Fig. 2.12. Spațiul fazelor pentru rotator. Regiunea hașurată corespunde vibrației; regiunea exterioară corespunde rotației.

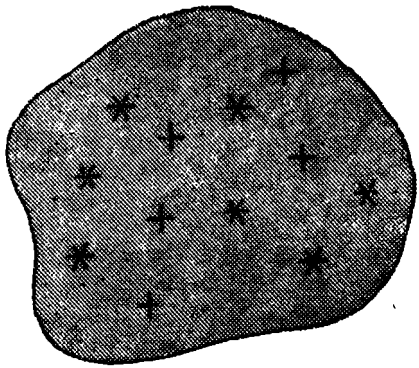


Fig. 2.13. În sisteme cu stabilitate slabă un tip de mișcare, *, poate fi găsit în vecinătatea altuia, +.

lor a devenit extrem de complexă. Din acest motiv argumentele statistice sînt prezentate în fiecare prezicere pe termen lung.

În astfel de situații trebuie luate în considerație ansamblurile statistice. Nu putem reduce cazul „amestecului" la un caz „pur" corespunzînd unei singure traiectorii (care ar fi reprezentată de o funcție δ în spațiul fazelor). Această dificultate este de natură *practică* sau *teoretică?* Eu sînt de părere că acest rezultat are o semnificație teoretică și conceptuală importantă, deoarece ne forțează să depășim limitele unei descrieri dinamice pure. O problemă similară și anume „este limitarea propagării semnalelor de către viteza luminii o problemă *practică* sau *teoretică?*" a fost rezolvată de teoria relativității, care ne-a arătat că trebuie să ne modificăm conceptele de spațiu și timp tocmai din cauza limitării menționate.

Sîntem totdeauna tentați să încercăm să descriem lumea fizică ca și cum n-am fi o parte a ei. Așa se face că putem concepe viteze de propagare arbitrare, chiar infinite, sau determinarea condițiilor inițiale cu precizie infinită. Dar obiectul fizicii nu este contemplarea lumii din afară. Mai curînd, ea trebuie să descrie lumea fizică căreia îi aparținem așa cum ne apare din măsurătorile noastre. În sistemul de gîndire inaugurat de teoria relativității și urmat de mecanica cuantică, un obiectiv fundamental al fizicii teoretice este să clarifice limitele introduse de procesele de măsurare.

Stabilitatea slabă este însă numai un pas spre încorporarea timpului şi ireversibilităţii în structura formală a dinamicii. Aşa cum se va vedea, introducerea entropiei sau, în general, a funcţiei lui Liapunov modifică puternic această întreagă structură formală (vezi capitolele 3 şi 7). Aceasta este o evoluţie foarte neaşteptată. Eram pregătiţi să fim martorii apariţiei de noi structuri teoretice în urma descoperirilor din domeniul fizicii particulelor elementare sau al evoluţiei universului, dar ca noţiunea de ireversibilitate termodinamică, cu care am coexistat 150 de ani, să ne forţeze să inventăm noi structuri teoretice a fost într-adevăr o surpriză.

Accentul trebuie pus pe rolul creator al problemei ireversibilităţii în istoria dinamicii clasice şi, în mai mare măsură, a dinamicii cuantice (vezi capitolul 3). Progresele remarcabile ale termodinamicii îşi au originea în provocarea acesteia, care a condus la teoria ergodică şi teoria ansamblurilor. Acest dialog fertil între fizica fiinţei şi a devenirii continuă şi astăzi, aşa cum va reieşi din capitolele 7 şi 8.

CAPITOLUL 3

MECANICA CUANTICĂ

Introducere

După cum s-a demonstrat în capitolul 2, numai recent am început să cuprindem complet complexitatea descrierii dinamicii, chiar și numai în cadrul dinamicii clasice. Dinamica clasică a încercat să reprezinte o realitate intrinsecă, independent de modul de descriere. Dar cea care a zguduit fundamentele galileiene ale fizicii a fost mecanica cuantică. Ea a desființat convingerea că descrierea fizică este realistă într-un sens naiv, că limbajul fizicii reprezintă proprietățile unui sistem, independent de condițiile de experimentare și de măsurare.

Mecanica cuantică are o istorie foarte interesantă (Jammer, 1966; Mehra 1976, 1979). Ea își are începuturile în tentativa lui Planck de a reconcilia dinamica cu legea a doua a termodinamicii. Boltzmann a abordat această problemă în cazul particulelor aflate în interacțiune (rezultatele lui vor fi discutate în capitolul 7) pe cînd Planck a considerat că este mai ușor de studiat interacțiunea materiei cu radiația. El nu și-a atins scopul, dar în încercarea sa a descoperit constanta universală, bine cunoscută, h, care-i poartă numele.

Un timp teoria cuantică a rămas asociată cu termodinamica în teoria radiației corpului negru și teoria căldurii specifice. Cînd Arthur Haas a prezentat la Viena, în 1908, ca parte a dizertației sale, o teorie, ce poate fi considerată precursorul teoriei orbitelor electronice a lui Niels Bohr, a fost respins cu argumentul că teoria cuantică nu are nimic comun cu dinamica.

Situația s-a schimbat radical atunci cînd succesul deosebit al modelului atomic Bohr—Sommerfeld a demonstrat necesitatea evidentă de a construi o nouă dinamică, în care constanta lui Planck să fie încorporată în mod natural. Acest deziderat a fost realizat de Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Max Born, Paul Dirac și mulți alții.

Deoarece scopul acestei cărți nu permite o expunere detaliată al mecanicii cuantice, discuția ce urmează se va concentra în jurul noțiunilor necesare în studiul nostru: rolul timpului și al ireversibilității în fizică.

Teoria cuantică „clasică", așa cum a fost formulată la mijlocul deceniului al treilea, a fost inspirată de teoria hamiltonianului, rezumată în capitolul 2. Ca și această teorie a hamiltonianului, teoria cuantică a avut un succes imens pentru sistemele simple, ca rotatorul, oscilatorul armonic sau atomul de hidrogen. Dar, ca și în dinamica clasică, problemele apar cînd se consideră sisteme mai complicate.

Poate mecanica cuantică să încorporeze firesc conceptul de particulă elementară? Poate ea descrie procesele de dezintegrare? Acestea sînt probleme pe care le vom înfățișa aici. Ele vor reveni în partea III-a a cărții, în discuția privind puntea dintre ființă și devenire.

Mecanica cuantică este o teorie microscopică, în sensul că a fost introdusă cu scopul primar de a descrie comportarea atomilor și moleculelor. Astfel este surprinzător că ea a condus la contestarea relației dintre microcosmosul pe care încercăm să-l observăm și macrocosmosul căruia noi și dispozitivele noastre de măsurare îi aparținem. Se poate spune că mecanica cuantică explicitează conflictul (care înainte de apariția ei fusese implicit) între descrierea dinamicii și procesul de măsurare (vezi d'Espagnat, 1976; Jammer, 1974). În fizica clasică, sînt adesea utilizate ca modele de măsurătoare ideală bare rigide și ceasuri. Ele au fost principalele instrumente utilizate de Einstein în experimentele lui mintale, dar există un element suplimentar în măsurătoare care a fost înfățișat de Bohr. Fiecare măsurătoare este intrinsec ireversibilă: înregistrarea și amplificarea în măsurătoare sînt cuplate cu evenimente ireversibile ca absorbția sau emisia de lumină (vezi Rosenfeld, 1965 și George, Progogine și Rosenfeld, 1973).

Cum poate dinamica, care tratează timpul ca un parametru care nu are nici un sens preferențial, conduce la elementul de ireversibilitate inseparabil de măsurătoare? Această problemă continuă să ne preocupe. Este poate una dintre cele mai fierbinți probleme ale timpului nostru, o problemă în care știința și filosofia se întîlnesc. Putem înțelege lumea microscopică în „izolare"? De fapt, aflăm date despre materie, în special despre proprietățile ei microscopice, numai prin intermediul dispozitivelor de mă-

sură, care prin natura lor sînt obiecte macroscopice ce constau dintr-un număr mare de atomi și molecule. Într-un sens aceste dispozitive prelungesc organele noastre de simț. Aparatul poate fi conceput ca un mediator între lumea pe care o explorăm și noi înșine.

Vom vedea că starea de sistem cuantic este determinată de *funcția de undă*. Această funcție de undă satisface o ecuație dinamică care este reversibilă în timp, ca și ecuațiile dinamicii clasice. De aceea, această ecuație nu poate descrie prin ea însăși ireversibilitatea măsurătorii.

Aspectul nou al mecanicii cuantice este nevoia noastră atît de reversibilitate cît și de ireversibilitate. Într-un anume sens, această afirmație a fost adevărată și în fizica clasică în care ambele tipuri de ecuații au fost utilizate: de exemplu ecuațiile lui Hamilton ale dinamicii, reversibile în timp, și ecuația lui Fourier pentru propagarea căldurii, care descrie un fenomen ireversibil. Problema poate fi totuși eliminată, considerînd ecuația căldurii ca o ecuație fenomenologică, lipsită de semnificație fundamentală. Dar cum putem scăpa de problema măsurătorii care este chiar legătura noastră cu lumea fizică?

Operatori și complementaritate

Observarea liniilor de absorbție sau emisie nete a fost de cea mai mare importanță în formularea mecanicii cuantice. Singura interpretare posibilă a acestora a fost *existența* nivelelor de energie discrete în atomi sau molecule. Pentru reconcilierea acestei interpretări cu ideile clasice trebuie făcut un pas important. Hamiltonianul, introdus în capitolul 2, poate lua o mulțime continuă de valori, în conformitate cu valorile argumentelor sale, adică coordonatele și impulsurile. De aceea, părea necesar să înlocuim hamiltonianul H, privit ca funcție continuă, cu un hamiltonian privit ca un operator și notat H_{op} (pentru o introducere în mecanica cuantică vezi Landau și Lifschitz, 1960*).

Conceptul de operator în mecanica clasică a fost discutat pe scurt în capitolul 2. Situația este însă diferită

---

* L. Landau, E. M. Lifșit, *Mecanica cuantică*, (trad. din limba rusă), Ed. Tehnică, București, 1965.

în mecanica cuantică. Traiectoriile din mecanica clasică necesitau un hamiltonian funcție de coordonate și impulsuri (vezi ecuația (2.4)). Dar cel mai simplu caz cuantic, ca de exemplu interpretarea proprietăților atomului de hidrogen, necesită un *operator hamiltonian*, deoarece interpretăm nivelele de energie ca *valorile proprii* asociate cu acest operator (vezi ecuația (2.16)). De aceea trebuie pusă și rezolvată problema cu valori proprii,

$$H_{\text{op}}\, u_n = E_n\, u_n. \tag{3.1}$$

Numerele E_1, E_2, ..., E_n sînt nivelele de energie ale sistemului. Desigur, trebuie să stabilim reguli prin care să trecem de la variabile clasice la operatori cuantici. O astfel de regulă este următoarea:

$$q \to q_{\text{op}}, \quad p \to p_{\text{op}} = \frac{h}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial q}, \tag{3.2}$$

care, fără a intra în detalii, revine la a spune: „Păstrează coordonatele ca atare și înlocuiește impulsurile prin derivate în raport cu coordonatele"*.

Într-un anume sens tranziția de la funcții la operatori a fost impusă de experimentele de spectroscopie, care au dezvăluit existența nivelelor de energie. Această tranziție a reprezentat un pas firesc și cu toate acestea nu putem să nu-i admirăm pe Max Born, Pascal Jordan, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger și Paul Dirac, care au îndrăznit să facă acest salt. Introducerea operatorilor modifică radical reprezentarea noastră despre natură. De aceea este foarte potrivit să vorbim despre „revoluția cuantică".

Exemplificarea acestor noi trăsături o poate oferi faptul că operatorii pe care trebuie să-i introducem în general nu comută. Acest fapt are următoarele consecințe: o funcție proprie a unui operator descrie starea sistemului în care mărimea fizică reprezentată de acest operator are o valoare bine definită (valoarea proprie). De aceea necomutativitatea înseamnă, în termeni fizici, că nu există o stare în care, de exemplu, coordonata q și impulsul p să aibă simultan valori bine definite. Acesta este conținutul bine cunoscutelor relații de incertitudine ale lui Heisenberg.

Această consecință a mecanicii cuantice este destul de neașteptată, deoarece ne obligă să renunțăm la realismul

* Cînd nu există posibilitatea unei confuzii, indicele „op" va fi omis și se va folosi H în loc de H_{op}.

naiv al fizicii clasice. Putem măsura impulsul și coordonata unei particule. Nu putem afirma că *are* simultan valori bine definite ale coordonatei și ale impulsului. Heisenberg și Born printre alții au ajuns la această concluzie cu cincizeci de ani în urmă. Acest fapt pare astăzi la fel de revoluționar ca acum cincizeci de ani. De fapt, discuțiile despre sensul relațiilor de incertitudine n-au încetat niciodată. S-ar putea oare ca prin introducerea unor variabile suplimentare, „ascunse" să refacem spiritul sănătos al fizicii? Pînă acum a fost dificil, dacă nu chiar imposibil și de aceea mulți fizicieni au renunțat la încercările lor. Istoria acestui subiect fascinant nu poate fi relatată aici, dar poate fi găsită în monografii specializate (vezi Jammer, 1974).

Niels Bohr a formulat principiul *complementarității*, bazat pe existența unor mărimi fizice, reprezentate de operatori necomutativi (vezi Bohr, 1928). Cred că Bohr și prietenul meu dispărut Leon Rosenfeld n-ar fi dezaprobat modul în care definesc această complementaritate: lumea este mai bogată decît poate exprima orice limbă. Muzica n-a fost epuizată prin stilizările ei succesive de la Bach la Schönberg. În mod similar nu putem condensa diferitele aspecte ale experienței noastre într-o singură descriere. Trebuie să apelăm la numeroase descrieri, ce nu se reduc una la alta, dar sînt legate între ele prin reguli precise de translație (numite tehnic transformări).

Activitatea științifică constă din explorare selectivă mai curînd decît descoperirea unei anume realități; ea constă din alegerea problemei pe care trebuie să ne-o punem. Cred însă că, în loc să anticipez concluziile din capitolul 9, este mai bine să reiau discuția despre mecanica cuantică.

Reguli de cuantificare

Funcțiile proprii joacă într-o mare măsură rolul vectorilor de bază din algebra vectorială. După cum se știe din matematica elementară, un vector arbitrar, de exemplu l, poate fi descompus în componentele sale de-a lungul setului de vectori de bază (vezi fig. 3.1). Similar, putem reprezenta o stare arbitrară Ψ a unui sistem cuantic mecanic ca o suprapunere de funcții proprii adecvate,

$$\Psi = \Sigma\, c_n u_n. \qquad (3.3)$$

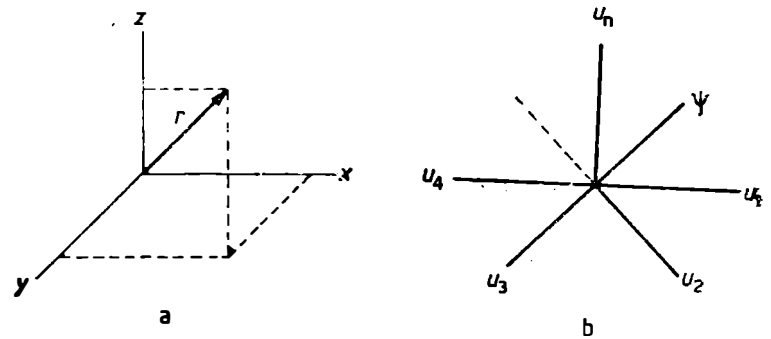


Fig. 3.1. (a) Descompunerea unui vector 1 în componente. (b) Descompunerea unei funcții de undă Ψ în funcții proprii $u_1, u_2 \ldots u_n$.

Pentru rațiuni care vor fi descrise în paragraful următor, Ψ este numită și funcție de undă. Este foarte convenabil să alegem un set ortonormal de funcții proprii (vectorii de bază corespunzători au lungime unitară și sînt reciproc ortogonali),

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} = 1, & \text{dacă } i = j, \\ = 0, & \text{dacă } i \neq j. \end{cases} \tag{3.4}$$

Notația $\langle u_i | u_j \rangle$ indică un produs scalar,

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int u_i^+ u_j \mathrm{d}x, \tag{3.5}$$

în care u_i^+ este complex conjugata lui u_i. Prin înmulțirea ecuației (3.3) cu u_m^+ și utilizarea condițiilor de ortonormare, exprimate prin ecuația (3.4), vedem imediat că

$$c_m = \langle u_m | \Psi \rangle. \tag{3.6}$$

Diferența principală dintre spațiul vectorilor unitari (vezi fig. 3.1a) și spațiul folosit în mecanica cuantică (vezi fig. 3.1b) constă în numărul de dimensiuni, care este finit în primul caz și infinit în al doilea. În cazul al doilea se vorbește de *spațiul Hilbert*, iar funcțiile u_n și Ψ sînt elemente (sau *vectori*) ai acestui spațiu. Fiecare element poate apărea în două moduri, la stînga sau la dreapta în produsul scalar (ecuația (3.5)). De aceea Dirac (1958) a introdus o notație elegantă. Elementul u_n poate fi scris fie ca un vector *bra*

$$\langle u_n |,$$

fie ca un vector *ket**

$$|u_n\rangle.$$

Produsul scalar devine atunci produsul unui vector *bra* cu unul *ket*,

$$\langle u_n | u_m \rangle.$$

Această notație ne permite să exprimăm într-o formă compactă proprietăți importante ale spațiului Hilbert. Să presupunem că dezvoltarea din ecuația (3.3) este valabilă pentru toate elementele. Utilizînd notația *bra* — *ket* ecuația (3.6) se poate scrie pentru un element arbitrar Φ,

$$|\Phi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n|\Phi\rangle.$$

Deoarece această relație trebuie să fie adevărată pentru orice $|\Phi\rangle$ arbitrar, se obține *relația de completitudine*,

$$1 = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n| \tag{3.7}$$

pe care o vom utiliza de multe ori. După această scurtă excursie în formalism, să revenim la fizică.

Coeficienții dezvoltării, c_n, care apar în ecuația (3.3), au un sens fizic important. Dacă măsurăm o mărime fizică (de exemplu energia) pentru care u_n sînt vectorii proprii, probabilitatea de a găsi valoarea proprie corespunzătoare lui u_n (fie aceasta E_n) este $|c_n|^2$. Funcția Ψ, care specifică starea cuantică, este de aceea numită *amplitudine de probabilitate* (pătratul ei dă chiar probabilitatea). Această remarcabilă interpretare fizică a lui Ψ este datorată lui Born (vezi Jammer, 1966).

S-a menționat deja că în mecanica cuantică mărimile fizice sînt reprezentate prin operatori. Acești operatori nu sînt însă arbitrari. Clasa specifică de operatori care ne interesează poate fi definită prin asocierea fiecărui operator A cu un operator *adjunct* A^+,

$$\langle v | Au \rangle = \langle A^+ v | u \rangle. \tag{3.8}$$

În mecanica cuantică joacă un rol fundamental operatorii autoadjuncți (sau hermitici),

$$A = A^+ \tag{3.9}$$

* În limba engleză, *bracket* = paranteză (n.t.).

Importanța acestora provine din faptul că valorile proprii ale operatorilor autoadjuncți sau hermitici sînt reale. Mai mult, un operator hermitic conduce la o mulțime ortogonală de funcții proprii ce satisfac condiția (3.1). Adesea se afirmă că *„observabilele" sînt reprezentate în mecanica cuantică prin operatori hermitici*. Sînt oare toate observabilele operatori hermitici? Aceasta este o întrebare complicată, de care ne vom ocupa în capitolul 8.

În afară de operatorii hermitici avem nevoie de o a doua clasă de operatori, asociați cu schimbările de coordonate. Se știe din geometria elementară că modificările de coordonate nu schimbă valoarea unui produs scalar. De aceea să considerăm un operator A, pentru care un produs scalar este un invariant (ecuația (3.5)). Aceasta implică

$$\langle Au | Av \rangle = \langle u | v \rangle, \tag{3.10}$$

de unde rezultă, după utilizarea ecuației (3.8),

$$A^+A = 1. \tag{3.11}$$

Prin definiție, operatorii care satisfac ecuația (3.11) se numesc *operatori unitari*. Inversul operatorului A este A^{-1}, astfel încît

$$AA^{-1} = A^{-1}A = 1. \tag{3.11'}$$

Se vede că operatorul unitar este caracterizat de următoarea proprietate: inversul său este egal cu adjunctul său,

$$A^{-1} = A^+. \tag{3.12}$$

Transformarea de asemănare trebuie adesea efectuată cu operatori ca și în geometria elementară. O asemănare S conduce de la A la $\tilde{A}$ prin intermediul relației

$$\tilde{A} = S^{-1}AS. \tag{3.13}$$

Este interesant că aceste asemănări lasă invariante toate proprietățile algebrice; de exemplu, dacă

$$C = AB, \text{ atunci } \tilde{C} = \tilde{A}\tilde{B}, \tag{3.14}$$

deoarece utilizînd ecuația (3.11')

$$\tilde{C} = S^{-1}ABS = (S^{-1}AS)(S^{-1}BS).$$

Asemănarea (ecuației (3.13)) poate fi considerată doar o modificare de coordonate dacă S este un operator unitar.

Acum sîntem gata să formulăm problema cuantificării ca problema găsirii unui sistem de coordonate convenabil în care hamiltonianul ia o formă simplă, diagonală. Aceasta este regula de cuantificare Born—Heisenberg—Jordan (vezi Dirac, 1958).

Pornim de la un hamiltonian care conține, ca în ecuația (2.1), o contribuție cinetică (sau *neperturbată*) H_0 plus o energie potențială (sau *perturbație*) V. Apoi putem căuta o asemănare

$$\tilde{H} = S^{-1}HS, \tag{3.15}$$

în funcție de un operator unitar S, care transformă hamiltonianul inițial în unul diagonal. Acesta este echivalent cu rezolvarea problemei valori proprii din ecuația (3.1). Într-adevăr, putem reprezenta H ca o matrice și ecuația (3.1) arată că, în reprezentarea care folosește funcțiile proprii, H este reprezentat ca o matrice diagonală,

$$\langle u_i | Hu_j \rangle = E_j \langle u_i | u_j \rangle E_j \delta_{ij}. \tag{3.16}$$

Este izbitoare analogia cu problema transformării mecanicii clasice, considerată în capitolul 2, în paragraful despre sistemele integrabile.

Regulile de cuantificare Born—Heisenberg—Jordan vor fi reluate în capitolul 8, într-o discuție asupra modului în care pot fi cuantificate sistemele care prezintă procese ireversibile. Pentru moment este suficient să observăm că sistemelor integrabile le-au fost aplicate două descrieri posibile, ca și în teoria transformării clasice. Într-adevăr, diagonalizarea hamiltonianului este asemănătoare cu transformarea clasică a hamiltonianului în variabile de acțiune (ecuația (2.26)).

Acest punct de vedere poate fi ilustrat de un solid armonic care corespunde unor atomi vecini sau molecule vecine a căror deplasare relativă este atît de mică, încît poate fi descrisă în funcție de o energie potențială pătratică în deplasare, ca în oscilatorul armonic (ecuația (2.2)). Acest sistem poate fi tratat în două moduri. Primul corespunde interacțiunii dintre particule vecine din solid; în acest caz se consideră atît energia cinetică, cît și cea potențială (vezi fig. 2.5 a). Al doilea necesită o transformare canonică (ca în paragraful despre sisteme integrabile din capitolul 2) pentru a elimina energia potențială. Apoi putem considera solidul ca o suprapunere de oscilatori

independenți și calcula nivelele de energie ale fiecărui oscilator (fig. 2.5 b). Avem din nou opțiuni de descriere: una în care entitățile nu sînt bine definite (deoarece parte din energia solidului este „între" particule) și alta în care ele sînt independente, „modurile normale" ale solidului. Revenim din nou la întrebarea: aparține lumea noastră fizică uneia dintre aceste două descrieri idealizate, sau este nevoie de o a treia descriere? Ne vom ocupa de această întrebare mai tîrziu, în acest capitol, în paragraful asupra teoriei ansamblurilor în mecanica cuantică.

Evoluția în timp în mecanica cuantică

În paragraful precedent a fost introdus conceptul de stare a sistemului cuantic, așa cum este descrisă de vectorul de stare Ψ. Avem acum nevoie de o ecuație care să descrie dependența acestuia de timp. Această ecuație trebuie să aibă în mecanica cuantică rolul ecuațiilor lui Hamilton (2.4) din mecanica clasică. Schrödinger a fost condus în formularea acestei noi ecuații de analogia cu optica clasică, valorile proprii corespunzînd ecuației frecvențelor caracteristice, asociate cu fenomenele ondulatorii. Ecuația lui Schrödinger este o ecuație de *undă* ce implică mărimea dinamică de bază, hamiltonianul. Forma lui explicită este

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_{op}\, \Psi \qquad (3.17)$$

în care i este $\sqrt{-1}$, iar $\hbar$ este constanta lui Planck împărțită la 2π (vom lua adesea $\hbar = 1$ pentru a evita excesul de notații). Țineți seama de faptul că această ecuație nu este dedusă în mecanica cuantică, ci numai presupusă. Ea poate fi validată numai prin comparație cu experiența.

Ecuația lui Schödinger este o ecuație *cu derivate parțiale*, în care derivatele în raport cu coordonatele apar în H_{op} (vezi paragraful următor), spre deosebire de ecuațiile lui Hamilton (2.4). Ele au însă un element comun: atît ecuațiile lui Hamilton, cît și ecuația lui Schrödinger sînt de ordinul întîi în timp. Dacă se cunoaște Ψ la un moment arbitrar t_0 (împreună cu condițiile la limită, astfel încît $\Psi \to 0$ la distanțe infinite) putem calcula Ψ pentru timpi arbitrari din viitor și din trecut. În acest sens

recîştigăm punctul de vedere determinist al mecanicii clasice, dar el se aplică funcţiei de undă şi nu traiectoriei, ca în mecanica clasică.

Discuţia asupra ecuaţiei lui Liouville din capitolul 2 se poate aplica direct aici. Este adevărat că Ψ reprezintă o amplitudine de probabilitate (aşa cum ρ în ecuaţia (2.12) reprezintă o probabilitate), dar evoluţia ei în timp are un caracter strict dinamic. Ca şi în ecuaţia lui Liouville, nu există nici aici o condiţie simplă pentru un proces probabilistic ca mişcarea browniană.

Evoluţia în timp este determinată de hamiltonian. De aceea în mecanica cuantică hamiltonianul (mai precis operatorul hamiltonian) joacă un rol *dublu*. Pe de o parte, el determină nivelele de energie prin ecuaţia (3.1). Pe de altă parte, el determină evoluţia sistemului în timp.

Este de asemenea important să observăm că ecuaţia lui Schrödinger este liniară. Dacă la un moment dat t avem

$$\Psi(t) = a_1\Psi_1(t) + a_2\Psi_2(t), \tag{3.18}$$

atunci la alt moment arbitrar t', mai devreme sau mai tîrziu decît t, vom avea, de asemenea,

$$\Psi(t') = a_1\Psi_1(t') + a_2\Psi_2(t'). \tag{3.19}$$

Am văzut că Ψ determină probabilitatea rezultatului unei experienţe şi poate fi numită în mod adecvat amplitudine de probabilitate. Ψ este de asemenea numită *funcţie de undă*, deoarece ecuaţia (3.17) sugerează o asemănare formală puternică cu ecuaţiile de undă din fizica clasică.

Este uşor să găsim soluţia formală a ecuaţiei lui Schrödinger (3.17),

$$\Psi(t) = e^{-iHt}\Psi(t=0), \tag{3.20}$$

care poate fi verificată prin derivare. Această formă este întru totul similară cu ecuaţia (2.12'), cu excepţia faptului că operatorul lui Liouville L este înlocuit cu hamiltonianul H. Observaţi că e^{-iHt} (sau e^{iLt}) este un operator unitar, conform cu ecuaţia (3.12)

$$(e^{-iHt})^+ = e^{iHt} = (e^{-iHt})^{-1},$$

ceea ce rezultă din faptul că H este hermitic. De aceea, atît în mecanica clasică, cît şi în cea cuantică, evoluţia în timp este dată în funcţie de o transformare unitară.

Evoluția în timp corespunde cu totul unei schimbări de coordonate!

Dacă folosim dezvoltarea (din ecuația (3.3)) lui Ψ după funcțiile proprii ale hamiltonianului, din ecuația (3.20) se obține următoarea relație explicită:

$$\Psi(t) = \sum_k e^{-iE_k t} c_k u_k. \tag{3.21}$$

În conformitate cu regula noastră, probabilitatea de a găsi sistemul în starea u_k va fi dată de

$$|e^{-iE_k t} c_k|^2 = |c_k|^2. \tag{3.22}$$

Este important de observat că această probabilitate nu depinde de timp. În reprezentarea în care energia este diagonală, nu se „întîmplă" nimic. Funcția de undă se „rotește" pur și simplu în spațiul Hilbert, iar probabilitățile sînt constante în timp.

Mecanica cuantică poate fi aplicată la sisteme formate din multe particule. Aici conceptul de indiscernabil joacă un rol important. Fie de exemplu un grup de N electroni. Ψ va depinde de toți cei N electroni. O permutare a electronilor 1 și 2, de exemplu, ar trebui să nu schimbe configurația fizică. De aceea trebuie să impunem cu (amintiți-vă că Ψ este o amplitudine de probabilitate și să probabilitățile sînt date de $|\Psi|^2$)

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2. \tag{3.23}$$

Această condiție poate fi satisfăcută în două moduri. Fie

$$\Psi(1,2) = +\Psi(2,1), \tag{3.24}$$

fie

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1). \tag{3.24'}$$

Aceste două moduri corespund celor două *statistici cuantice* fundamentale: statistica Bose, cînd funcția de undă nu se schimbă la permutarea celor două particule, și statistica Fermi, cînd se schimbă. Tipul de statistică pare să fie o proprietate fundamentală a materiei, deoarece toate particulele elementare cunoscute ascultă de una dintre cele două statistici. Protonii, electronii etc. sînt *fermioni*, iar fotonii și unele particule instabile, ca mezonii, sînt *bosoni*. Descoperirea acestei distincții dintre fermioni și bosoni, care înfățișează structura materiei la toate ni-

velele, reprezintă una dintre cele mai mari realizări ale mecanicii cuantice. Comportarea metalelor, de exemplu, n-ar fi putut fi înțeleasă fără statistica Fermi aplicată la electroni, iar comportarea heliului lichid este o frumoasă ilustrare a statisticii Bose. Problema statisticilor Bose sau Fermi va fi studiată în paragraful următor, în legătură cu dezintegrarea stărilor cuantice.

Teoria ansamblurilor în mecanica cuantică

Putem calcula valoarea medie $\langle A \rangle$ a unei mărimi dinamice A, ale cărei valori proprii sînt a_1, a_2, ... utilizînd formalismul mecanicii cuantice. Prin definiție, o valoare medie este suma tuturor valorilor a_1, a_2, ... pe care le poate lua variabila, fiecare valoare fiind înmulțită cu probabilitatea corespunzătoare. Cu ajutorul ecuației (3.6) obținem

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n |c_n|^2 = \sum_n \langle \Psi | u_n \rangle \langle u_n | \Psi \rangle. \qquad (3.25)$$

Folosind definiția funcțiilor proprii u_n,

$$A u_n = a_n u_n,$$

aceasta poate fi de asemenea scrisă astfel:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A \Psi \rangle. \qquad (3.26)$$

Este important de constatat că valoarea medie $\langle A \rangle$ este *pătratică* în amplitudinea probabilității, spre deosebire de ecuația (2.14), care este *liniară*, în funcția de distribuție Gibbs, ρ. Notați, de asemenea, că într-un sens, chiar un sistem caracterizat de o funcție de undă bine definită Ψ, corespunde deja unui ansamblu.

Într-adevăr, dacă dezvoltăm Ψ, de exemplu după funcțiile proprii ale hamiltonianului (vezi ecuația (3.3)) și măsurăm energia, putem găsi valorile proprii E_1, E_2, ..., fiecare cu probabilitatea $|c_1|^2$, $|c_2|^2$, ... Aceasta pare să fie o consecință inevitabilă a interpretării statistice, dată de Born mecanicii cuantice. Prin urmare, mecanica cuantică poate numai să facă prezicere despre experiențe „repetate". În acest sens, situația seamănă cu cea a unui ansamblu clasic al sistemelor dinamice, descrise de ansamblul Gibbs.

Cu toate acestea, în mecanica cuantică există o diferență netă între *cazurile pure* și *amestecuri* (vezi paragrafu intitulat „Ecuațiile hamiltoniene ale mișcării și teoria ansamblurilor", din capitolul 2). Pentru a formula această diferență este util să introducem analogul cuantic al funcției de distribuție Gibbs, ρ. Pentru aceasta trebuie să introducem mai întîi o mulțime de funcții ortonormate, complete, n, ca în ecuațiile (3.4) și (3.7),

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad \Sigma |n\rangle\langle n| = 1 \tag{3.27}$$

Apoi îl dezvoltăm pe Ψ după funcțiile n și utilizăm ecuația (3.6) obținînd

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = \langle\Psi|A\Psi\rangle &= \sum_n \langle\Psi|n\rangle\langle n|A\Psi\rangle = \\ &= \sum_n \langle n|A\Psi\rangle\langle\Psi|n\rangle.\end{aligned} \tag{3.28}$$

În mecanica clasică operația de mediere include integrarea pe spațiul fazelor (vezi ecuația (2.14)). Acum introducem *operația de aflare a urmei*, care joacă un rol similar în mecanica cuantică,

$$\mathrm{Tr}O = \sum_n \langle n|On\rangle \tag{3.29}$$

și operatorul densitate, ρ definit prin

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \tag{3.30}$$

Această definiție utilizează din nou „paranteza" lui Dirac (vezi ecuația (3.7)). Operatorii acționează asupra elementelor spațiului Hilbert. De exemplu ρ acționînd asupra lui $|\Psi\rangle$, va da, conform cu definiția (3.30),

$$\rho\,|\Phi\rangle = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi\rangle = -\langle\Psi|\Phi\rangle|\Psi\rangle.$$

Introducerea definiției (3.30) permite obținerea pentru media $\langle A\rangle$, dată de ecuația (3.28), a expresiei compacte

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(A\Psi\rangle\langle\Psi) = \mathrm{Tr}A\rho, \tag{3.31}$$

care corespunde exact formei clasice (2.14), integrala peste spațiul fazelor fiind înlocuită cu operatorul urmă.

Expresia (3.31) poate fi scrisă ca

$$\langle A\rangle = \sum_{nn'} \langle n\,|\,A\,|\,n'\rangle\langle n'\,|\,\rho\,|\,n\rangle, \tag{3.31'}$$

în care am folosit notația

$$\langle n|A|n'\rangle \equiv \langle n|An'\rangle.$$

Dacă observabila A este diagonală (adică dacă $A\,|\,n\rangle = a_n\,|\,n\rangle$), expresia (3,31') se reduce simplu la

$$\langle A\rangle = \sum_n \langle n\,|\,A\,|\,n\rangle\langle n\,|\,\rho\,|\,n\rangle = \sum_n a_n\langle n|\rho|n\rangle. \tag{3.31''}$$

De aceea, elementele diagonale ale lui ρ pot fi privite ca *probabilități* de a găsi valoarea a_n a observabilei. Menționăm că urma lui ρ este unitară, deoarece (vezi ecuațiile (3.27) și (3.30))

$$\mathrm{Tr}\rho = \sum_n \langle n\,|\,\Psi\rangle\langle\Psi\,|\,n\rangle = \sum_n \langle\Psi\,|\,n\rangle\langle n\,|\,\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \tag{3.31'''}$$

Aceasta este analogul cuantic al ecuației (2.9).

Ca și în mecanica clasică, metoda ansamblurilor este interesantă, deoarece permite abordarea unor situații generale, de exemplu corespunzătoare unei suprapuneri ponderate a diferitelor funcții de undă. Atunci ecuația (3.30) devine

$$\rho = \Sigma p_k\,|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \tag{3.32}$$

cu

$$0 \leqslant p_k \leqslant 1, \quad \Sigma p_k = 1, \tag{3.33}$$

unde p_k reprezintă ponderile corespunzătoare diferitelor funcții de undă Ψ_k, care alcătuiesc ansamblul.

Forma operatorului de densitate ρ permite realizarea unei distincții clare între cazurile pure corespunzînd unei singure funcții de undă și amestecuri. În primul caz, ρ este reprezentat de ecuația (3.30), iar în al doilea de ecuația (3.32), ceea ce conduce la o distincție formală simplă. Pentru cazurile pure,

$$\rho^2 = |\Psi\rangle\langle\Psi,\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \rho,$$

iar ρ este atunci un operator idempotent. Altfel stau lucrurile în cazul amestecurilor.

Distincția dintre cazurile pure și amestecuri este necesară pentru a formula problema măsurării, cum se va vedea în paragraful intitulat Problema măsurării.

Reprezentarea Schrödinger și reprezentarea Heisenberg

O dată cunoscută dependența de timp a funcției undă prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger, obținem imediat (din ecuația (3.30)) variația în timp a densității ρ,

$$\rho(t) = e^{-itH}\ \rho(0) e^{itH}, \tag{3.34}$$

care, prin derivare, conduce la

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t} = H\rho - \rho H. \tag{3.35}$$

Această ecuație este valabilă pentru cazuri pure și pentru amestecuri. Obținem exact același tip de formulă ca cea dedusă în mecanica clasică (formula 2.11)). Singura diferență constă în apariția *comutatorului* lui H cu ρ în locul parantezei Poisson.

Pentru a evidenția asemănarea dintre aceste două situații vom scrie ecuația evoluției (3.35) și soluția ei formală din nou, sub forma

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho,\ \rho(t) = e^{-iLt}\ \rho(0), \tag{3.36}$$

incluzînd operatorul lui Liouville, care are acum un sens nou. Aceasta ne va permite să tratăm atît sistemele clasice, cît și cele cuantice prin aceleași metode, în capitolul 7.

Să mai aruncăm o privire asupra valorii medii a unei mărimi mecanice și variației ei în timp. Utilizînd ecuațiile (3.31) și (3.34), obținem

$$\begin{aligned} \langle A(t)\rangle &= \mathrm{Tr} A\rho(t) = \mathrm{Tr} A e^{-iHt}\rho e^{iHt} = \\ &= \mathrm{Tr}(e^{iHt} A e^{-iHt})\rho = \mathrm{Tr} A(t)\rho, \end{aligned} \tag{3.37}$$

deoarece definiția operatorului urmă (ecuația (3.29)) implică (vezi expresia (3.31'))

$$\mathrm{Tr} AB = \mathrm{Tr} BA. \tag{3.38}$$

Deşi operatorii sînt în general necomutativi (vezi paragraful despre operatori şi complementaritate, în acest capitol), ei sînt comutativi cînd sînt implicaţi în operaţia de aflare a urmei. De asemenea, am scris ρ în loc de $\rho(t = 0)$. Putem de aceea obţine valoarea medie $\langle A(t) \rangle$ în două moduri echivalente. În primul, densitatea se modifică în timp şi A rămîne constant, iar în al doilea, considerăm că densitatea rămîne constantă, dar mărimea mecanică A se schimbă conform cu ecuaţia (3.37),

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}. \tag{3.39}$$

A doua descriere este numită *reprezentarea Heisenberg*. Ea este diferită de *reprezentarea Schrödinger* prin aceea că, în loc să considere mărimi ca A independente de timp, consideră funcţia de undă Ψ sau ρ independente de timp. Derivarea ecuaţiei (3.39) în raport cu timpul conduce la (vezi ecuaţiile (3.35) şi (3.36))

$$\begin{aligned} i \frac{dA}{dt} &= AH - HA. \\ &= -LA \end{aligned} \tag{3.40}$$

Observaţi să expresia are aceeaşi formă cu ecuaţia lui Liouville (3.36), cu excepţia faptului că L este înlocuit cu $-L$. Acest rezultat va fi folosit în capitolul 7.

În dinamica clasică se face o distincţie similară. Ecuaţia (2.5) corespunde ecuaţiei lui Heisenberg, iar ecuaţia (2.11) ecuaţiei lui Schrödinger. Aceste două ecuaţii diferă prin semnul operatorului L, cu paranteze Poisson, definit prin ecuaţia (2.13).

Ansambluri de echilibru

Conceptul de ansambluri de echilibru a fost introdus pentru sisteme clasice în capitolul 2 şi poate fi uşor extins la sisteme cuantice. Cu toate acestea, există diferenţe interesante între sistemele dinamice clasice şi cuantice. De exemplu, se poate arăta că sistemele ergodice, cuantice sînt *nedegenerate* (fiecărei valori proprii a energiei îi corespunde o singură funcţie proprie). Acest rezultat, care a fost stabilit de von Neumann (vezi Farquhar, 1964), limitează interesul pentru abordarea ergodică, deoarece majo-

ritatea sistemelor cuantice ce ne interesează sînt degenerate. De exemplu, o energie dată poate fi divizată în multe moduri între excitațiile posibile ale unui sistem cu mai multe particule. De aceea mai mulți fizicieni, începînd cu von Neumann însuși, au încercat să definească *macro-observabile* care să dea o descriere *aproximativă* a dinamicii și să includă evoluția spre echilibru. Din nou ne întîlnim cu ideea că apropierea de echilibru și, mai general, conceptul de ireversibilitate corespund unei *aproximații* a dinamicii. Vom vedea în capitolul 7 că putem considera această problemă foarte diferit: ireversibilitatea corespunde într-adevăr unei extinderi a dinamicii, care este posibilă cînd sînt satisfăcute unele condiții suplimentare (de tipul stabilității slabe în dinamica clasică).

Problema măsurării

Multe probleme conceptuale se referă chiar la formularea mecanicii cuantice. De exemplu: este într-adevăr inevitabilă abaterea de la cauzalitatea clasică? Nu am putea să introducem variabile „ascunse", suplimentare și să facem astfel formalismul mecanicii cuantice mai asemănător cu cel al mecanicii clasice? Aceste întrebări sînt splendid trecute în revistă în monografia lui Bernard d'Espagnat (1976). În ciuda cheltuielii de efort cu încercări de a rezolva astfel de probleme, nu s-a realizat vreun succes important pînă în prezent. De aceea atitudinea noastră va fi diferită: acceptăm formalismul mecanicii cuantice, dar ne întrebăm cît de departe putem merge cu el fără a-i aduce modificări importante.

Această întrebare se pune în legătură cu problema măsurării, menționată mai sus, în acest capitol. Să presupunem că începem cu o funcție de undă Ψ și densitatea corespunzătoare ρ, dată de ecuația (3.30),

$$\Psi = \Sigma c_n u_n$$

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{nm} c_n c_m^* |u_n\rangle\langle u_m| \qquad (3.41)$$

Măsurînd o mărime dinamică, de exemplu energia, ale cărei funcții proprii sînt u_n, obținem diferite valori proprii E_1, E_2, ..., cu probabilitățile $|c_n|^2$. O dată ce am

obținut o valoare proprie dată, de exemplu E_i, știm că sistemul se află în mod necesar în starea u_i. La finele măsurătorii avem un *amestec*,

$$\Psi \rightarrow \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_k \\ \vdots \end{matrix}$$

cu probabilitățile $|c_1|^2$, $|c_2|^2$, ..., $|c_k|^2$, ... Conform cu ecuația (3.32), densitatea corespunzătoare ρ este acum

$$\rho = \sum_n |c_n|^2 |u_n\rangle\langle u_n|, \tag{3.42}$$

care este foarte diferită de ecuația (3.41).

Transformarea ecuației (3.41) în (3.42), numită adesea *reducerea pachetului de unde*, nu aparține tipului de transformări unitare (ecuația (3.20)), descrise de soluția ecuației lui Schrödinger. Von Neumann (1955) a exprimat această diferență în modul cel mai elegant arătînd că putem defini o „entropie" care crește cînd trecem de la o stare pură la un amestec. În acest fel problema ireversibilității a ajuns chiar în centrul fizicii.

Cum este oare posibilă această problemă? Am văzut că ecuația lui Schrödinger este liniară (vezi ecuația (3.18)). De aceea o stare pură trebuie să rămînă ca atare. Dacă „nivelul fundamental" al descrierii este într-adevăr ecuația lui Schrödinger, nu putem găsi ușor o ieșire. Există multe sugestii în cartea lui d'Espagnat (1976), dar nici una nu este destul de convingătoare.

Soluția propusă de von Neumann însuși (1955) și susținută de alții, inclusiv Eugene Wigner, este să părăsim domeniul fizicii și să invocăm rolul activ al observatorului. Această soluție este pe linia filosofiei generale, deja menționată, după care ireversibilitatea *nu* rezidă în natură, ci în noi. În cazul de față, *subiectul perceptiv* angajat în actul de observație este cel care decide asupra producerii unei tranziții între o stare pură și un amestec. Punctul de vedere este criticabil, dar ne întrebăm din nou cum introducem ireversibilitatea într-o lume „reversibilă"?

Alții merg chiar mai departe; ei pretind că nu există nici o reducere a pachetului de unde, din moment ce universul nostru se scindează continuu într-un număr enorm de ramuri ca rezultat al interacțiunilor de tip măsu-

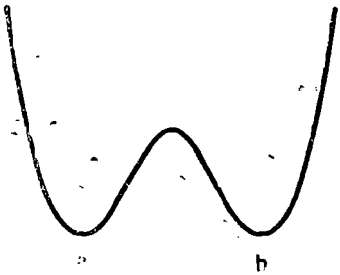


Fig. 3.2. Un potențial simetric.

rătoare! Deși aceste puncte de vedere extreme nu vor fi discutate aici, trebuie observat că fie și numai existența lor este o dovadă că fizicienii nu sînt pozitiviști. Ei nu se mulțumesc numai să dea reguli care pur și simplu „merg"!

Vom reveni la această problemă în capitolul 8. Să observăm aici că distincția dintre stări pure și amestecuri, care este formal foarte clară în mecanica cuantică, se poate situa dincolo de orice precizie finită a măsurătorii. De exemplu, să considerăm un potențial simetric cu două minime, ca cel reprezentat în figura 3.2.

Să presupunem că $|u_1\rangle$ corespunde unei funcții de undă centrată în regiunea „a" și $|u_2\rangle$ uneia centrată în regiunea „b". Distincția dintre stări pure și amestecuri diferă prin termeni ce implică produsul $|u_1\rangle\langle u_2|$. Acest produs poate fi însă extrem de mic, atunci cînd bariera de potențial are dimensiuni macroscopice. Cu alte cuvinte, funcțiile de undă pot deveni „inobservabile", ca traiectoriile din problemele care implică stabilitatea slabă, considerate în capitolul 2. Această remarcă va juca un rol important în teoria proceselor cuantice ireversibile, prezentate în capitolele 7—9.

Dezintegrarea particulelor instabile

Înainte de a discuta dezintegrarea particulelor instabile, trebuie clarificată distincția dintre sistemele „mici" și cele „mari". Tranziția de la un spectru discret la unul continuu a fost tratată în capitolul 2, în secțiunea despre operatori. O teoremă generală în mecanica cuantică afirmă că sistemele cuantice conținute într-un volum *finit* au un spectru discret. De aceea, pentru a obține un spectru continuu trebuie să ajungem la limita unui sistem infinit. Această situație contrastează cu sistemele clasice, în care, după cum s-a menționat în capitolul 2, operatorul Liouville poate avea un spectru continuu chiar și pentru sisteme *finite*. Deosebirea provine din faptul că operatorul Liouville clasic acționează în spațiul fazelor, care implică viteze (sau

impulsuri), totdeauna variabile continuu, pe cînd operatorul hamiltonian acționează asupra coordonatelor spațiale (sau asupra spațiului impulsurilor, dar nu asupra ambelor; vezi ecuațiile (3.1) și (3.2)).

Un spectru discret pentru H înseamnă o mișcare periodică. Cînd spectrul devine continuu, situația se modifică. Să vedem cum se modifică evoluția în timp în cazul tranziției spre un spectru continuu. În locul sumei din ecuația (3.21) trebuie folosită o integrală. Utilizarea valorii proprii a energiei ca variabilă independentă ne permite să scriem această integrală după cum urmează:

$$\Psi(t) = \int_0^\infty d\varepsilon\, e^{-i\varepsilon t} f(\varepsilon). \tag{3.43}$$

Este important că această integrală trebuie luată de la o valoare finită (în acest caz valoarea finită este egală cu zero) la infinit. Într-adevăr, dacă hamiltonianul ar putea lua valori negative, arbitrar de mari, sistemul ar fi instabil; de aceea trebuie să existe o limită inferioară.

În locul variației periodice, reprezentată de ecuația (3.21), obținem acum o *integrală* Fourier, care poate reprezenta un tip mult mai larg de variație de timp. În principiu, această situație este bine venită. Putem, de exemplu, aplica această formulă la dezintegrarea unei particule instabile sau la dezexcitarea unui nivel atomic excitat. Atunci, introducînd condiții inițiale adecvate, ne-ar conveni să găsim o scădere exponențială a probabilității,

$$|\Psi(t)|^2 \sim e^{-t/\tau}, \tag{3.44}$$

în care τ este timpul de viață. Fenomenul decurge apropiat de acest model, dar nu exact așa. De fapt, formula (3.44) nu poate fi niciodată exactă. Ca o consecință a celebrei teoreme Paley-Wiener (1934), o integrală Fourier de forma (3.43), în care integrarea se face de la o valoare finită la infinit, se amortizează totdeauna mai lent decît exponențiala la limita timpilor lungi. În plus, ecuația (3.43) conduce la abateri de durată scurtă de la legea exponențială.

Este adevărat că multe studii teoretice au arătat că abaterile de la exponențială sînt prea mici pentru a putea fi măsurate în prezent. Este important ca investigațiile experimentale și cele teoretice să fie continuate. Existența

abaterilor dezintegrării de la legea exponențială conduce la probleme serioase în legătură cu semnificația caracterului indiscernabil. Să presupunem că am realizat un fascicul de particule instabile, de exemplu mezoni, pe care îl lăsăm să se dezintegreze și că mai tîrziu am realizat un alt grup de mezoni. Strict vorbind, aceste două grupuri de mezoni, realizate la două momente diferite, ar trebui să aibă legi diferite de dezintegrare și noi am putea distinge între cele două grupuri, așa cum distingem femeile în vîrstă de cele tinere. Acest lucru pare straniu. Dacă trebuie să alegem, cred că ar trebui să păstrăm indiscernabilitatea ca un principiu fundamental.

Desigur, dacă am restrînge conceptul de particule elementare la particule stabile, așa cum a sugerat Wigner, de exemplu, în multe ocazii, această problemă ar dispărea. Dar pare dificil să restrîngem schemele existente pentru particule elementare la particule stabile. Pare corect să afirmăm că oamenii de știință sînt din ce în ce mai convinși că o generalizare a mecanicii cuantice trebuie să includă și particulele instabile. De fapt, dificultățile sînt și mai mari. Noi vrem să asociem particulelor elementare proprietăți bine definite, *în ciuda interacțiunilor lor*. Pentru a ne referi la un caz concret, să considerăm interacțiunea materiei cu lumina, a electronilor cu fotonii. Să presupunem că am putea diagonaliza hamiltonianul corespunzător. Atunci am obține „unități" similare cu modurile normale ale solidului, care prin definiție nu mai interacționează. Aceste unități nu pot, cu certitudine, fi electronii sau fotoni fizici pe care-i întîlnim în jurul nostru. Aceste obiecte interacționează și tocmai din cauza acestei interacții le putem studia. Dar cum am putea încorpora obiecte bine definite, dar care interacționează într-o descriere hamiltoniană? După cum am menționat mai devreme, în reprezentarea în care hamiltonianul este diagonal, obiectele sînt bine definite, dar nu există interacțiuni; în alte reprezentări, obiectele nu sînt bine definite.

Am găsi poate o ieșire dacă am privi mai atent ce anume trebuie într-adevăr să eliminăm și ce trebuie să păstrăm printr-o transformare adecvată. În capitolul 8 vom vedea că această problemă este strîns legată de distincția fundamentală între procesele reversibile și cele ireversibile.

Putem afirma că mecanica cuantică este completă?

În lumina discuției de mai sus, cred că răspunsul la această întrebare poate fi fără risc „nu". Mecanica cuantică a fost inspirată direct de situația din spectroscopia atomică. Frecvența de „rotație" a unui electron în jurul nucleului este de ordinul a 10^{-16} secunde, iar timpul de viață obișnuit de 10^{-9} secunde. Prin urmare, un electron excitat se rotește de 10 000 000 ori înainte de a cădea pe starea fundamentală. Așa cum bine au înțeles Bohr și Heisenberg, mecanica cuantică a avut succes din cauza acestor circumstanțe norocoase. Astăzi însă nu mai putem fi satisfăcuți cu aproximații care tratează partea neperiodică a evoluției în timp ca un mic și nesemnificativ efect perturbațional. Aici, din nou, ca și în problema măsurătorii, sîntem confruntați cu conceptul de ireversibilitate. Cu remarcabila sa putere de pătrundere, Einstein a observat (1917) că, în formula utilizată atunci (adică teoria Bohr—Sommerfeld), cuantificarea era valabilă numai pentru mișcări cvasi-periodice (descrise în mecanica clasică prin sisteme integrabile). De atunci au fost desigur realizate progrese fundamentale, dar probleme au mai rămas totuși.

Sîntem confruntați chiar cu semnificația idealizărilor în fizică. Trebuie să considerăm mecanica cuantică a sistemelor într-un *volum finit* (și de aceea cu spectru discret de energie) ca formă fundamentală a mecanicii cuantice? Atunci, astfel de probleme ca dezintegrarea, timpii de viață etc. ar trebui considerate în legătură cu anumite „aproximații" suplimentare, care implică o limită sistemelor infinite pentru a obține spectrul continuu. Sau, dimpotrivă, trebuie să argumentăm că nimeni nu a văzut vreodată un atom care nu se dezintegrează după ce a fost adus pe un nivel excitat? Atunci, „realitatea" fizică ar corespunde sistemelor cu spectre continue, pe cînd mecanica cuantică standard apare numai ca o idealizare utilă, ca un caz limită, simplificat. Acest punct de vedere privește particulele elementare ca expresii ale unor cîmpuri fundamentale (ca de exemplu fotonii în raport cu cîmpul electromagnetic), iar cîmpurile ca fiind în esență nelocalizate, deoarece se extind peste regiuni macroscopice ale spațiului și timpului.

În fine, este interesant să observăm că mecanica cuantică a introdus caracteristicile statistice în descrierea fun-

damentală a fizicii. Acest fapt este exprimat clar de relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg. Este important de menționat că pentru timp și energie (adică pentru operatorul lui Hamilton) nu există nici o relație similară de incertitudine. Ca rezultat al ecuației lui Schrödinger, care leagă evoluția în timp de H_{op}, o astfel de relație de incertitudine poate fi privită ca o complementaritate între *timp* și *schimbare*, între a fi și a deveni. Dar timpul este numai un număr (nu un operator) atît în mecanica cuantică, cît și în cea clasică.

Vom vedea că există circumstanțe — care implică limita spectrului continuu — în care poate fi stabilită o astfel de relație de incertitudine suplimentară între operatorul Liouville și timp chiar în mecanica clasică. În aceste cazuri timpul cîștigă o nouă semnificație suplimentară, el devine asociat cu un operator. Înainte de a aborda din nou această problemă fascinantă, să considerăm partea „complementară" a fizicii, fizica *devenirii*.

PARTEA a II-a

FIZICA DEVENIRII

CAPITOLUL 4

TERMODINAMICA

Entropia și principiul de ordine al lui Boltzmann

Capitolele 2 și 3 ale acestei cărți au fost dedicate fizicii timpului corespunzător fenomenelor *reversibile*, deoarece atît ecuația lui Hamilton, cît și cea a lui Schrödinger sînt invariante față de substituția $t \to -t$. Aceste situații corespund la ceea ce am numit *fizica existenței*. Acum ne vom îndrepta atenția către *fizica devenirii* și, în special, către procesele ireversibile, descriese de legea a doua a termodinamicii. În acest capitol și următoarele două vom adopta un punct de vedere strict fenomenologic. Nu vom investiga legătura posibilă cu dinamica; vor fi însă schițate metodele care descriu cu succes un spectru larg de fenomene în care timpul este unidirecțional, de la procese ireversibile simple, cum ar fi conducția căldurii, la procese complicate ce implică autoorganizarea.

Încă de la formularea sa, legea a doua a termodinamicii a înfățișat rolul unic al proceselor ireversibile. Articolul lui William Thomson (Lord Kelvin) în care a fost prezentată pentru prima dată formularea generală a legii a doua a fost intitulat „Asupra tendinței universale din natură spre disiparea energiei mecanice" (Thomson, 1852). Și Clausius a utilizat un limbaj cosmologic :„Entropia universului tinde către un maxim" (Clausius, 1865). În orice caz, trebuie să recunoaștem că formularea legii a doua ne apare astăzi mai mult ca un program decît ca un enunț bine definit, deoarece nici Thomson și nici Clausius n-au dat nici o soluție pentru exprimarea variației entropiei în funcție de mărimi observabile. Această lipsă de claritate în formulare a fost probabil unul din motivele pentru care aplicarea termodinamicii s-a restrîns rapid la echilibru, starea terminus a evoluției termodinamice. De exemplu, lucrarea clasică a lui Gibbs, care a exercitat o influență deosebită în istoria termodinamicii, a evitat cu grijă fiecare

incursiune în domeniul proceselor de neechilibru (Gibbs, 1875). Alt motiv ar fi putut fi că procesele ireversibile sînt neplăcute în multe cazuri: de exemplu, ele sînt obstacole în calea obținerii randamentului maxim în mașinile termice. De aceea scopul inginerilor constructori de mașini a fost minimalizarea pierderilor datorate proceselor ireversibile.

O schimbare totală de perspectivă a apărut numai recent, iar noi am început să înțelegem rolul *constructiv*, jucat de procesele ireversibile în lumea fizică. Desigur, situația care corespunde echilibrului rămîne cea mai simplă. În acest caz entropia depinde de numărul minim de variabile. Să examinăm pe scurt argumentele clasice.

Să considerăm un sistem care schimbă energie, dar nu materie, cu lumea exterioară. Un astfel de sistem este numit închis, spre deosebire de un sistem deschis, care schimbă atît materie, cît și energie cu lumea exterioară. Să presupunem că acest sistem închis se află în echilibru. În acest caz producerea de entropie se anulează. Pe de altă parte, schimbarea entropiei macroscopice este atunci definită prin căldura primită din exterior. Prin definiție,

$$\mathrm{d}_e S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}, \qquad \mathrm{d}_i S = 0, \tag{4.1}$$

unde T este o mărime pozitivă, numită *temperatură absolută*.

Să combinăm această relație cu legea întîi a termodinamicii, în forma în care ea se aplică pentru un astfel de sistem simplu (pentru detalii vezi Prigogine, 1967),

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}V, \tag{4.2}$$

unde E este energia, p presiunea și V volumul. Această formulă exprimă faptul că energia schimbată de sistem cu mediul înconjurător, într-un interval scurt de timp $\mathrm{d}t$, este datorată căldurii primite de sistem, plus lucrul mecanic efectuat la frontierele lui. Combinînd ecuațiile (4.1) și (4.2), obținem diferențiala totală a entropiei în variabile E și V,

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}E}{T} + p\frac{\mathrm{d}V}{T}. \tag{4.3}$$

Gibbs a generalizat această formulă astfel încît să cuprindă și variațiile de compoziție. Să notăm cu $n_1, n_2, n_3, \ldots$

numărul de moli ai diferitelor componente. Atunci putem scrie

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial S}{\partial n_\gamma}\right) dn_\gamma = \\ = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_\gamma}{T} dn_\gamma. \tag{4.3'}$$

Mărimile μ sînt prin definiție *potențialele chimicc*, introduse de Gibbs, iar ecuația (4.3') este numită formula lui Gibbs pentru entropie. Potențialele chimice sînt ele însele funcții de variabile termodinamice ca temperatura, presiunea, concentrația etc. Ele pot lua o formă deosebit de simplă în sistemele așa-numite stări ideale*, în care depind logaritmic de fracțiile molare $N_\gamma = n_\gamma/(\Sigma n_\gamma)$,

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma(p,T) + RT \log N_\gamma, \tag{4.4}$$

unde R este constanta gazelor (egală cu constanta lui Boltzmann k, înmulțită cu numărul lui Avogadro) și $\zeta_\gamma(p,T)$ este o funcție de presiune și temperatură.

În locul entropiei se introduc adesea alte potențiale termodinamice ca energia liberă Helmholtz, definită astfel:

$$F = E - TS. \tag{4.5}$$

Atunci este ușor de arătat că legea creșterii entropiei, valabilă pentru sisteme izolate, este înlocuită cu legea *descreșterii* energiei libere, pentru sisteme menținute la o temperatură dată.

Structura ecuației (4.5) reflectă competiția dintre energia E și entropia S. La temperaturi joase, al doilea termen este neglijabil și valoarea minimă a lui F impune structuri ce corespund energiei minime și, în general, unei entropii mici. La temperaturi crescătoare, sistemul evoluează spre structuri cu entropie din ce în ce mai mare.

Experiența confirmă aceste considerații, deoarece la temperaturi joase găsim starea solidă, caracterizată de o structură ordonată cu entropie mică, pe cînd la temperaturi mai mari găsim starea gazoasă cu, entropie mare. Formarea unor structuri ordonate în fizică este o consecință a legilor termodinamicii, aplicate sistemelor închise, aflate la echilibru termic.

---

* Exemple de sisteme ideale sînt soluțiile diluate și gazele perfecte.

În capitolul 1 a fost descrisă interpretarea simplă a entropiei cu ajutorul ionilor complecşi, dată de Boltzmann. Să aplicăm această formulă la un sistem ale cărui nivele de energie sînt E_1, E_2, E_3. Căutînd numerele de ocupare care conduc la un număr maxim de microstări (ecuaţia 1.9) pentru valori date ale energiei totale şi numărului de particule, obţinem formula fundamentală a lui Boltzmann pentru probabilitatea P_i de ocupare a unui nivel dat de energie, E_i,

$$P_i = e^{-E_i/kT}, \tag{4.6}$$

unde k este, ca şi în ecuaţia (1.10), constanta lui Boltzmann, T temperatura şi E_i energia unui nivel dat. Să presupunem că ne oprim la un sistem simplificat cu numai trei grade de libertate. Formula lui Boltzmann (ecuaţia (4.6)) ne dă probabilitatea de a găsi la echilibru o moleculă în fiecare dintre cele trei stări. La temperaturi foarte joase, $T \to 0$, singura probabilitate semnificativă corespunde celui mai jos nivel de energie şi ajungem la schema din figura 4.1, în care virtual toate moleculele se află în starea de energie cea mai joasă, E_1, deoarece

$$e^{-E_1/kT} \gg e^{-E_2/kT}, \quad e^{-E_3/kT}. \tag{4.7}$$

La temperaturi înalte cele trei probabilităţi devin aproximativ egale,

$$e^{-E_1/kT} \simeq e^{-E_2/kT} \simeq e^{-E_3/kT} \tag{4.8}$$

şi de aceea cele trei stări sînt aproximativ egal populate (vezi fig. 4.2).

Distribuţia de probabilitate a lui Boltzmann (ecuaţia (4.6)) ne furnizează principiul fundamental care guvernează

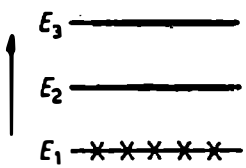


Fig. 4.1. Distribuţia de temperatură joasă: numai nivelul de cea mai joasă energie este populat apreciabil.

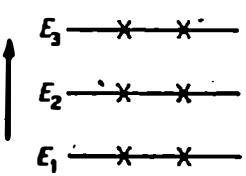


Fig. 4.2. Distribuţia de temperatură înaltă; în afară de starea fundamentală, şi stările excitate sînt populate.

structura stărilor de echilibru. Este potrivit să-l denumim *principiul de ordine al lui Boltzmann*. El are o importanță uriașă, deoarece poate descrie o enormă varietate de structuri, ca de exemplu complicații, delicații și frumoșii fulgi de zăpadă.

Principiul de ordine al lui Boltzmann explică existența structurilor de echilibru. Dar se poate pune întrebarea: sînt acestea singurele tipuri de structuri din jurul nostru? Chiar și în fizica clasică există multe fenomene în care neechilibrul poate conduce la ordine. Cînd aplicăm un gradient termic unui amestec de două gaze diferite, observăm o aglomerare a unuia dintre componenți la peretele cald, pe cînd celălalt component se concentrează la peretele rece. Acest fenomen, observat încă din secolul al XIX-lea, este denumit difuzie termică. În starea staționară, entropia este în general mai mică decît ar fi într-o structură uniformă. Ca urmare neechilibrul poate deveni o sursă de ordine. Această observație a inițiat punctul de vedere care-și află originea în școala din Bruxelles (vezi Prigogine și Glansdorff, 1971, pentru un studiu istoric).

Rolul proceselor ireversibile devine mult mai important cînd trecem la fenomene biologice sau sociale. Chiar în celulele cele mai simple funcția metabolică include mii de reacții chimice cuplate și, în consecință, necesită un mecanism delicat de coordonare și reglare a acestora. Cu alte cuvinte, avem nevoie de o organizare *funcțională* extrem de complicată. Mai mult, reacțiile metabolice cer catalizatori specifici, enzimele, care sînt molecule mari, care posedă organizare spațială, iar organismul trebuie să fie capabil să sintetizeze aceste substanțe. Catalizatorul este o substanță care accelerează o anumită reacție chimică, dar nu este consumat în reacție. Fiecare enzimă sau catalizator are o misiune specifică: dacă studiem maniera în care celula efectuează o succesiune complexă de operații, vedem că aceasta este organizată exact ca o linie de asamblare modernă (vezi fig. 4.3.) (vezi Welch, 1977).

Schimbarea chimică globală este fragmentată în etape elementare succesive, fiecare fiind catalizată de o enzimă specifică. Compusul inițial este marcat S_1 pe diagramă; la fiecare membrană o enzimă „conținută" efectuează o anumită operație asupra substanței și apoi o transferă spre etapa următoare. O astfel de organizare nu este în mod evident rezultatul unei evoluții către dezordine moleculară! Ordinea biologică este atît constructivă, cît și

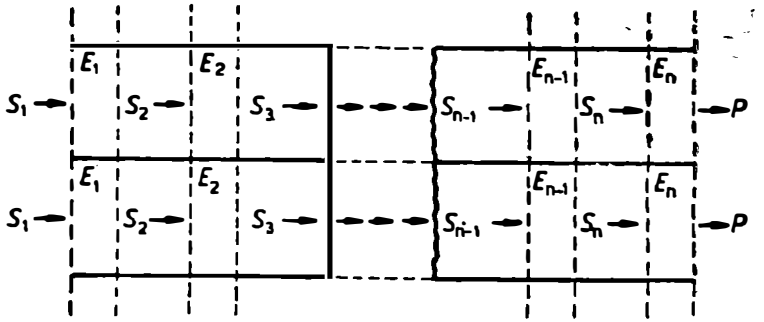


Fig. 4.3. Modelul „mozaic" pentru o reacție multienzimatică. Substratul S_1 este schimbat prin modificări succesive în produsul P prin acțiunea enzimelor „captive".

funcțională: mai mult, la nivele celulare și subcelulare ea se manifestă printr-o serie de structuri și funcțiuni cuplate, de complexitate crescîndă și cu caracter ierarhic. Această situație este opusă conceptului de evoluție, descris de termodinamica sistemelor izolate, care conduce spre starea cu număr maxim de microstări și, deci, spre „dezordine". Trebuie oare să conchidem, ca Roger Caillois (1876), că „Darwin și Clausius nu pot avea ambii dreptate", sau trebuie să introducem, împreună cu Herbert Spencer (1870), un principiu nou al naturii, ca de exemplu „instabilitatea mediului omogen" sau „forța diferențiatoare, creatoare de organizare?".

După cum se va vedea în acest capitol, o trăsătură nouă a neechilibrului poate conduce la un nou tip de structură, structurile *disipative*, care sînt esențiale în înțelegerea coerenței și organizării în lumea neechilibrului în care trăim.

Termodinamica liniară de neechilibru

Pentru a realiza transformarea de la echilibru la neechilibru, trebuie să calculăm explicit producerea de entropie. Nu mai putem fi mulțumiți cu o simplă inegalitate, deoarece vrem să legăm producerea de entropie cu procese fizice bine definite. O evaluare simplă a producerii de entropie devine posibilă, dacă *presupunem* că entropia în afara

de densitatea de energie și de concentrațiile locale.) De exemplu, să calculăm entropia produsă de reacțiile chimice în sisteme închise. Fie reacția

$$X + Y \rightarrow A + B. \tag{4.9}$$

Variația numărului de moli din componentul X în timpul dt, datorită reacției, este egală cu cea a lui Y și opusă variațiilor lui A și B,

$$dn_X = dn_Y = -dn_A = -dn_B = d\xi. \tag{4.10}$$

Chimiștii introduc de obicei în reacția chimică un număr întreg ν_γ (pozitiv sau negativ) numit coeficient stoichiometric al componentului γ, atunci, prin definiție ξ este gradul de avansare a reacției chimice. Putem scrie

$$dn_\gamma = \nu_\gamma d\xi. \tag{4.11}$$

Viteza reacției este

$$v = \frac{d\xi}{dt}. \tag{4.12}$$

Luînd în considerație această expresie ca și formula lui Gibbs (4.3'), obținem imediat

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{A\,d\xi}{T}, \tag{4.13}$$

unde A este *afinitatea* reacțiilor chimice (introdusă pentru prima dată de Teophile De Donder, 1936) care este legată de potențialele chimice μ_j prin relația

$$A = -\Sigma\nu_\gamma\mu_\gamma. \tag{4.14}$$

Primul termen din ecuația (4.13) corespunde unui flux de entropie (vezi ecuația (4.1)), iar al doilea termen unei producții de entropie,

$$d_i S = A\,\frac{d\xi}{T} \geqslant 0. \tag{4.15}$$

Utilizînd definiția (4.12) aflăm că producerea de entropie în unitatea de timp ia forma remarcabilă

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T}\,v \geqslant 0. \tag{4.16}$$

Aceasta este o formă biliniară de viteza v a procesului ireversibil (în speță reacția chimică) și de forță corespun-

zătoare (aici A/T). Acest tip de calcul poate fi generalizat: pornind de la formula lui Gibbs (4.3'), se obține

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \sum_j X_j J_j \geqslant 0, \tag{4.17}$$

unde J_j reprezintă vitezele diferitelor procese ireversibile care au loc (reacții chimice, transmisia căldurii, difuzia etc.) și X_j — forțele generalizate corespunzătoare (afinități, gradienți de temperatură și de potențiale chimice etc.). Aceasta este formula fundamentală a termodinamicii macroscopice a proceselor ireversibile.

Trebuie arătat că deducerea ecuației explicite (4.17) pentru producerea de entropie a necesitat presupuneri suplimentare. Validitatea formulei lui Gibbs (4.3') poate fi stabilită numai într-o vecinătate a echilibrului. Această vecinătate definește regiunea echilibrului „local".

La echilibru termodinamic,

$$J_i = 0, \quad X_i = 0, \tag{4.18}$$

pentru *toate* procesele ireversibile, simultan. De aceea este foarte natural să presupunem că există relații liniare, omogene între curgere și forțe, cel puțin pentru condițiile apropiate de echilibru. O astfel de schemă include în mod automat legi empirice ca legea lui Fourier, care spune că fluxul de căldură este proporțional cu gradientul de temperatură și legea lui Fick pentru difuzie, după care curgerea de difuzie este proporțională cu gradientul de concentrație. Astfel obținem o termodinamică liniară a proceselor ireversibile, caracterizată de relațiile

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \tag{4.19}$$

Termodinamica liniară a proceselor ireversibile este dominată de două rezultate importante. Primul este exprimat de relațiile de reciprocitate ale lui Onsager (1931), care stabilesc că

$$L_{ij} = L_{ji}. \tag{4.20}$$

Cînd fluxul J_i corespunzător procesului ireversibil i este influențat de forța X_j a procesului ireversibil j, atunci fluxul J_j este de asemenea influențat de forța X_i prin *același* coeficient L_{ij}.

Importanța relațiilor lui Onsager rezidă în generalitatea lor. Ele au fost supuse la multe teste experimentale.

Valabilitatea acestor relații a arătat pentru prima dată că termodinamica de neechilibru, ca și cea de echilibru, conduce la *rezultate generale, independente de orice model molecular*. Descoperirea relațiilor de reciprocitate poate fi considerată piatră de hotar în istoria termodinamicii.

Conductibilitatea termică în cristale permite o aplicare simplă a teoremei lui Onsager. Conform cu relațiile de reciprocitate, tensorul conductibilității termice trebuie să fie simetric, indiferent de simetria cristalului. Această proprietate remarcabilă a fost de fapt stabilită experimental de Woldemaz Voigt în secolul al XIX-lea și corespunde unui caz particular al relațiilor lui Onsager.

Demonstrația relațiilor lui Onsager este dată în manuale (vezi Prigogine, 1967). Pentru noi este important faptul că ele corespund unei proprietăți generale, independentă de orice model molecular. Această trăsătură le transformă într-un rezultat termodinamic.

Alt exemplu de aplicare a teoremei lui Onsager este un sistem compus din două vase ce comunică printr-un capilar sau o membrană. Se menține o diferență de temperatură între cele două vase. Sistemul are două forțe, X_k și X_m, corespunzătoare diferenței de temperatură și de potențial chimic între cele două vase, și două fluxuri corespunzătoare, J_k și J_m. El va ajunge într-o stare în care transportul de materie se anulează, pe cînd transportul de energie între vasele ce se află la temperaturi diferite continuă; aceasta reprezintă o *stare staționară de neechilibru*. Nu trebuie să apară nici o confuzie între astfel de stări și stările de echilibru caracterizate de o producție nulă de entropie.

Conform cu ecuația (4.17) producția de entropie este dată de

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = J_k X_k + J_m X_m \tag{4.21}$$

și legile fenomenologice liniare (vezi ecuația (4.19))

$$\begin{aligned} J_k &= L_{11} X_k + L_{12} X_m, \\ J_m &= L_{21} X_k + L_{22} X_m. \end{aligned} \tag{4.22}$$

Pentru o stare staționară fluxul de materie se anulează

$$J_m = L_{21} X_k + L_{22} X_m = 0. \tag{4.23}$$

Coeficienții L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22} sînt mărimi măsurabile și putem de aceea verifica următoarea egalitate:

$$L_{12} = L_{21}. \tag{4.24}$$

Acest exemplu poate fi utilizat pentru a ilustra a doua proprietate importantă a sistemelor de neechilibru : teorema producerii minime de entropie (Prigogine, 1945 ; vezi de asemenea Glansdorff și Prigogine, 1971). Este ușor de văzut că ecuația (4.23) împreună cu (4.24) sînt echivalente cu condiția ca producția de entropie (ecuația (4.21)) să fie minimă pentru un X_k constant. Ecuațiile (4.21), (4.22) și (4.24) dau

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial X_m}\left(\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}\right) = (L_{12}X_k + L_{22}X_m) = J_m \qquad (4.25)$$

De aceea anularea fluxului de masă (ecuația (4.23)) este echivalentă cu condiția de extrem,

$$\frac{\partial}{\partial X_m}\left(\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}\right) = 0. \qquad (4.26)$$

Teorema *producției* minime de entropie exprimă un fel de proprietate „inerțială" a sistemelor de neechilibru. Cînd condițiile la limită date nu permit sistemului să ajungă la echilibru termodinamic (adică atunci cînd producția de entropie este nulă), sistemul se stabilizează în starea de „disipare minimă".

Cînd a fost formulată această teoremă era evident că ea este valabilă numai în vecinătatea echilibrului și mulți ani s-au făcut eforturi mari pentru a o extinde la sisteme depărtate de echilibru. A fost o mare surpriză cînd s-a arătat că în sistemele depărtate de echilibru comportarea termodinamică poate fi destul de diferită — de fapt chiar *direct opusă* — celei prezise de teorema producției minime de entropie.

Este remarcabil că această comportare neașteptată a fost deja observată în situații comune, studiate de termodinamica clasică. Primul exemplu analizat din acest punct de vedere se numește *instabilitatea Bénard* (pentru o discuție detaliată a acestei instabilități hidrodinamice și a altora, vezi Chandrasekhar, 1961).

Să considerăm un strat orizontal de fluid între două plane paralele, infinite, într-un cîmp gravitațional constant ; să considerăm de asemenea că menținem limita inferioară la temperatura T_1 și limita superioară la temperatura T_2, cu $T_1 > T_2$. Pentru o valoare suficient de mare a gradientului „advers" $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ starea de echilibru devine instabilă și începe convecția. Producția de entropie *crește*, deoarece convecția este un mecanism nou pentru transportul de căldură (vezi fig. 4.4). Mai mult,

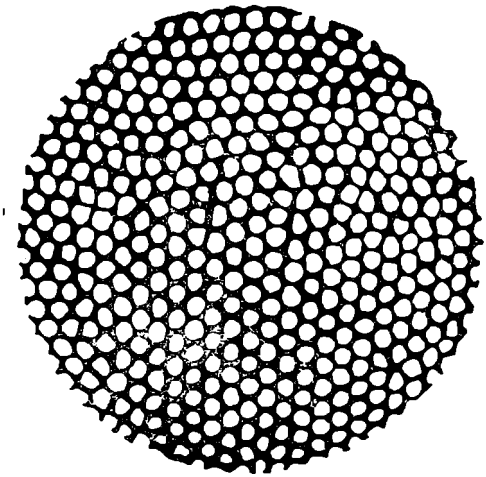


Fig. 4.4. Model spațial al celulelor de convecție văzut de sus într-un lichid încălzit de jos.

mișcările curenților ce apar după ce s-a stabilit convecția sînt mai înalt organizate decît mișcările microscopice în starea de repaus. De fapt, un număr mare de molecule trebuie să se miște într-o manieră coerentă, pe distanțe observabile, un timp suficient de lung, pentru ca un model al curgerii să fie recognoscibil.

Avem astfel un bun exemplu pentru faptul că neechilibrul poate fi o sursă de ordine. După cum vom vedea mai jos, în acest capitol, în secțiunea intitulată „Aplicații ale reacțiilor chimice", această afirmație este valabilă nu numai pentru sisteme hidrodinamice, dar și pentru sisteme chimice, dacă sînt satisfăcute anumite condiții bine definite, impuse legilor cinetice.

Este interesant de observat că principiul de ordine al lui Boltzmann ar atribui o probabilitate aproape nulă existenței convecției lui Bénard. Cînd apar stări coerente noi, departe de echilibru, aplicarea teoriei probabilității, așa cum este implicată ca în numărarea microstărilor, își pierde valabilitatea. Pentru convecția Bénard ne putem imagina că există totdeauna curenți de convecție ce apar ca fluctuații de la starea medie, dar sub o anumită valoare critică a gradientului de temperatură aceste fluctuații sînt

amortizate și dispar. Deasupra acestei valori critice anumite fluctuații sînt însă amplificate și dau naștere unui curent macroscopic. Apare o nouă ordine moleculară care corespunde esențialmente unei fluctuații gigantice, stabilizată prin schimbul de energie cu lumea exterioară. Aceasta este ordinea caracterizată de existența așa-ziselor „structuri disipative".

Înaintea continuării discuției despre posibilitatea structurilor disipative, o trecere în revistă a unor aspecte ale teoriei stabilității termodinamice ne va furniza informații interesante despre condițiile lor de apariție.

Teoria stabilității termodinamice

Stările corespunzătoare echilibrului termodinamic sau stările staționare corespunzătoare unui minim al producției de entropie în termodinamica liniară de neechilibru sînt stabile în mod automat. Conceptul de funcții Liapunov a fost introdus în capitolul 1. Producția de entropie în domeniul termodinamicii liniare, de neechilibru este tocmai o astfel de funcție: dacă un sistem este perturbat, producția de entropie crește, dar sistemul reacționează revenind în starea în care producția sa de entropie este minimă. Pentru discutarea sistemelor depărtate de echilibru este util să introducem încă o funcție Liapunov. După cum știm, stările de echilibru în sisteme izolate sînt stabile cînd corespund unui maxim de producție de entropie. Dacă perturbăm un sistem care se află aproape de valoarea de echilibru S_e, obținem

$$S = S_e + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S. \qquad (4.27)$$

Deoarece funcția S este maximă la S_e, termenul de ordinul unu se anulează și de aceea stabilitatea este determinată de semnul termenului de ordinul 2, $\delta^2 S$.

Termodinamica elementară ne permite să calculăm explicit această expresie importantă. Considerăm mai întîi perturbația unei singure variabile independente, energia E în ecuația (4.3'). Atunci avem

$$\delta S = -\frac{\delta E}{T}$$

şi

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}(\delta E)^2 = \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial E}(\delta E)^2 = -Cv\frac{(\delta T)^2}{T^2} < 0, \quad (4.28)$$

în care căldura specifică este definită ca

$$C_v = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_v \quad (4.29)$$

şi este o mărime pozitivă. Mai general, dacă perturbăm toate variabilele din ecuaţia (4.3′) obţinem o formă pătratică. Rezultatul este dat mai jos (calculele se pot găsi de exemplu în Glansdorff şi Prigogine, 1971),

$$T\delta^2 S = -\left[\frac{C_v}{T}(\delta T)^2 + \frac{\rho}{X}(\delta v)^2_{N_j} + \sum_{jj'}\mu_{jj'}\,\delta N_j \delta N_{j'}\right] < 0. \quad (4.30)$$

Aici ρ este densitatea, $v = 1/\rho$ este volumul specific (indicele N_j înseamnă că este menţinută constantă compoziţia cînd variază N_j), X este compresibilitatea izotermă, N_j fracţia molară a componentului j şi $\mu_{jj'}$ derivata acesteia,

$$\mu_{jj'} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_{j'}}\right)_{p,T}. \quad (4.31)$$

Condiţiile fundamentale de stabilitate ale termodinamicii clasice sînt

$C_v > 0$ (stabilitate termică), (4.32)

$X > 0$ (stabilitate mecanică), (4.33)

$\sum_{jj'}\mu_{jj'}\,\delta N_j \delta N_{j'} > 0$ (stabilitate faţă de difuzie). (4.34)

Fiecare dintre aceste condiţii are un sens fizic simplu. De exemplu, dacă condiţia (4.32) ar fi violată, o mică fluctuaţie a temperaturii ar fi amplificată prin ecuaţia Fourier, în loc să fie amortizată.

Cînd aceste condiţii sînt satisfăcute, $\delta^2 S$ este o mărime negativ definită. Mai mult, se poate arăta că derivata în raport cu timpul a lui $\delta^2 S$ este legată de producţia de entropie, P, prin relaţia

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\,\delta^2 S = \sum_{\varphi} J_\varphi X_\varphi = P \geqslant 0, \quad (4.35)$$

în care P este definită astfel:

$$P \equiv \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} \geqslant 0. \tag{4.36}$$

Date fiind ecuațiile (4.30) și (4.35), $\delta^2 S$ este o funcție Liapunov, existența ei asigurînd amortizarea tuturor fluctuațiilor. Pentru acest motiv este suficientă descrierea macroscopică a sistemelor mari aflate în apropierea echilibrului. Fluctuațiile joacă numai un rol subordonat: pentru sisteme mari, ele apar ca o corecție neglijabilă a legilor.

Poate această stabilitate fi extrapolată pentru sisteme mai depărtate de echilibru? Joacă $\delta^2 S$ rolul unei funcții Liapunov atunci cînd considerăm deviații mai mari de la echilibru, rămînînd totuși în cadrul descrierii macroscopice? Pentru a răspunde la aceste întrebări calculăm perturbația $\delta^2 S$ pentru un sistem în *stare de neechilibru*. Inegalitatea (4.30) rămîne valabilă în domeniul descrierii macroscopice. În orice caz derivata lui $\delta^2 S$ în raport cu timpul nu mai este legată de producerea de entropie totală, ca în ecuația (4.35), ci de producerea de entropie provenind din perturbație. Cu alte cuvinte, așa cum a arătat Glansdorff și cu (1971), se obține

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{\rho} \delta J_\rho \delta X_\rho. \tag{4.37}$$

Termenul din dreapta poate fi numit producerea de entropie în exces. Ar trebui subliniat din nou că δJ_ρ și δX_ρ sînt abaterile de la J_ρ și X_ρ în stare staționară, a cărei stabilitate o testăm prin perturbare. Contrar cu ce se întîmplă pentru sisteme la echilibru sau aproape de echilibru, partea dreaptă a ecuației (4.37), care corespunde excesului de producerea de entropie, nu are un semn bine definit. Dacă pentru toate momentele t mai mari decît un moment dat t_0, care poate fi momentul începerii perturbației, avem

$$\sum_{\rho} \delta J_\rho \delta X_\rho \geqslant 0, \tag{4.38}$$

atunci $\delta^2 S$ este o funcție Liapunov și stabilitatea este asigurată. Observați că, în domeniul liniar, excesul de producție de entropie ar avea același semn ca și producția de entropie însăși și am obține același rezultat cu cel obținut prin teorema producției minime de entropie. Situa-

ţia se schimbă în domeniul depărtat de echilibru. Acolo forma cineticii chimice joacă un rol esenţial.

Exemple de efect al cineticii chimice vor fi prezentate în secţiunea următoare. Pentru anumite tipuri de cinetică chimică sistemul poate deveni instabil. Aceasta arată că există o diferenţă esenţială între legile pentru sisteme la echilibru şi cele pentru sisteme depărtate de echilibru. Legile echilibrului sînt *universale*. Dar departe de echilibru comportarea poate deveni *specifică*. Aceasta este o circumstanţă binevenită, deoarece ne permite să introducem în comportarea sistemelor fizice o distincţie care ar fi de neînţeles într-o lume a echilibrului.

Să considerăm o reacţie chimică de tipul

$$\{A\} \rightarrow \{X\} \rightarrow \{F\}, \tag{4.39}$$

în care $\{A\}$ este o mulţime de produşi iniţiali, $\{X\}$ o mulţime de intermediari, iar $\{F\}$ o mulţime de produşi finali. Ecuaţiile reacţiilor chimice sînt în general neliniare. De aceea vom obţine multe soluţii pentru concentraţia intermediarilor (vezi fig. 4.5). Dintre aceste soluţii *una* corespunde echilibrului termodinamic şi poate fi continuată în domeniul de neechilibru ; ea va fi numită *ramificaţie termodinamică*. Trăsătura nouă, importantă este că această ramificaţie termodinamică poate deveni instabilă la o anumită distanţă critică de echilibru.

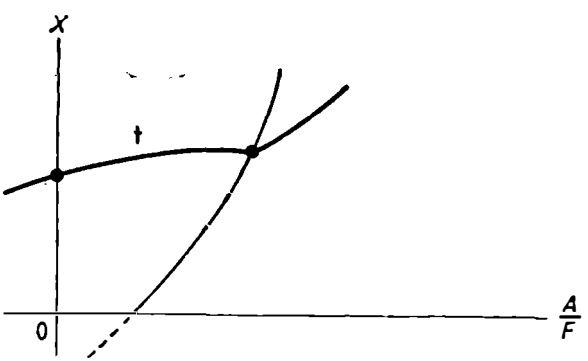


Fig. 4.5. Diferite soluţii de stare staţionară corespunzătoare reacţiei (4.39) : „0" corespunde echilibrului termodinamic ; „t" reprezintă „ramura termodinamică".

Aplicație la reacții chimice

Să aplicăm formalismul precedent la reacțiile chimice Condiția (4.38) pentru existența unei funcții Liapunov devine atunci

$$\sum_{\rho} \delta v_{\rho}\, \delta A_{\rho} \geqslant 0, \tag{4.40}$$

unde δv_{ρ} reprezintă perturbația vitezelor reacției chimice, iar δA_{ρ} perturbația afinităților chimice, definită prin ecuația (4.14). Fie reacția chimică

$$X + Y \rightarrow C + D. \tag{4.41}$$

Deoarece sîntem interesați în principal de situații depărtate de echilibru, neglijăm reacțiile inverse și scriem

$$v = XY, \tag{4.42}$$

pentru viteza de reacție*. Conform cu ecuațiile (4.4) și (4.14) afinitatea pentru un sistem ideal este o funcție logaritmică de concentrație. De aceea

$$A = \log \frac{XY}{CD}. \tag{4.43}$$

O fluctuație a concentrației X în jurul unei valori staționare dă naștere unui exces de producție de entropie,

$$\delta v \cdot \delta A = (Y\,\delta X) \cdot \left(\frac{\delta X}{X}\right) = \frac{Y}{X} (\delta X)^2 > 0. \tag{4.44}$$

De aceea o astfel de fluctuație nu poate viola condiția de stabilitate (4.40).

Să considerăm (în locul reacției (4.41)) reacția autocatalitică

$$X + Y \rightarrow 2X. \tag{4.45}$$

Vom presupune că viteza de reacție este dată de ecuația (4.42), dar afinitatea devine

$$A = \log \frac{XY}{X^2} = \log \frac{Y}{X}. \tag{4.46}$$

---

* Pentru simplitate presupunem că toate constantele cinetice și de echilibru ca și RT sînt egale cu unitatea; de asemenea vom utiliza X pentru concentrația lui X, C_X etc.

Acum avem o contribuție „periculoasă" la excesul de producție de entropie,

$$\delta v\, \delta A = (Y \delta X)\left(-\frac{\delta X}{X}\right) = -\frac{Y}{X}(\delta X)^2 < 0. \quad (4.47)$$

Semnul negativ nu înseamnă că starea staționară perturbată va deveni în mod necesar instabilă, dar ea poate deveni (semnul pozitiv este o condiție suficientă, dar nu necesară de stabilitate). Faptul că instabilitatea ramificației termodinamice implică în mod necesar reacțiile catalitice este în orice caz un rezultat general.

Ne amintim imediat că majoritatea reacțiilor biologice depind de mecanismele de feedback. Vom vedea în capitolul 5 că, de exemplu, molecula bogată în energie de adenozin trifosfat (ATP), necesară pentru metabolismul sistemelor vii, este produsă printr-o succesiune de reacții din ciclul glicolitic care implică ATP încă de la început. Pentru a produce ATP avem nevoie de ATP. Alt exemplu este producerea de celule: este nevoie de o celulă pentru a produce o altă celulă.

Astfel, devine foarte tentant să legăm structura, care este așa de evidentă în sistemele biologice, de distrugerea stabilității ramificației termodinamice. Structura și funcția devin strîns legate.

Pentru a înțelege mai clar acest punct important să considerăm cîteva scheme simple de reacții catalitice. De exemplu

$$\begin{aligned} A + X &\xrightarrow{k_1} 2X, \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} 2Y, \\ Y &\xrightarrow{k_3} E. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Valorile produșilor inițiali A și finali E sînt menținute constante în timp, astfel încît rămîn numai două variabile independente X și Y. Pentru simplificare, neglijăm reacțiile inverse. Aceasta este o schemă de reacții autocatalitice; creșterea concentrației lui X depinde de concentrația lui X. La fel stau lucrurile cu Y.

Acest model a fost utilizat mult în modelarea ecologică, X reprezentînd, de exemplu, un ierbivor ce utilizează hrana A, iar Y un carnivor ce se dezvoltă pe seama ierbivorelor. Acest model este asociat în literatură cu numele lui Lotka și Volterra (vezi May, 1974).

Să scriem legile cinetice corespunzătoare:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY, \tag{4.49}$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y. \tag{4.50}$$

Ele admit o singură soluție de stare staționară, diferită de zero,

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2} \; ; \qquad Y_0 = \frac{k_1}{k_2} A. \tag{4.51}$$

Vom folosi o analiză a modurilor normale pentru a studia stabilitatea acestei stări staționare, care corespunde în acest caz stării termodinamice. Scriem deci

$$X(t) = X_0 + xe^{\omega t} \; ; \; Y(t) = Y_0 + ye^{\omega t} \tag{4.52}$$

cu

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \gg 1 \; ; \qquad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \gg 1 \tag{4.53}$$

și introducem ecuația (4.52) în ecuațiile cinetice (4.49) și (4.50), neglijînd termenii de ordin superior în x și y. Atunci obținem ecuația de dispersie pentru ω (care exprimă faptul că determinantul pentru ecuații omogene liniare se anulează). Deoarece avem două componente X și Y ecuațiile de dispersie sînt de ordinul II. Forma lor explicită este

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0. \tag{4.54}$$

Evident, stabilitatea este legată de semnul părților reale ale rădăcinilor ecuațiilor de dispersie. Dacă pentru o astfel de soluție, ω_n, a ecuației de dispersie

$$\text{re } \omega < 0, \tag{4.55}$$

starea inițială este stabilă. În cazul Lotka—Volterra partea reală se anulează și obținem

$$\text{re } \omega_n = 0, \text{ im } \omega_n = \pm (k_1 k_3 A)^{1/2}. \tag{4.56}$$

Aceasta înseamnă că avem o așa-numită stabilitate marginală. Sistemul se rotește în jurul stării staționare (ecuația (4.51)). Frecvența de rotație (ecuația 4.56)) corespunde limitei micilor perturbații. Frecvența oscilațiilor depinde

de amplitudine şi există un număr infinit de orbite periodice în jurul stării staţionare (vezi fig. 4.6).

Să considerăm alt exemplu care a fost utilizat intens în ultima vreme din cauza proprietăţilor sale remarcabile de a permite modelarea unui domeniu larg de comportări macroscopice. Se numeşte *brusselator* şi corespunde următoarei scheme de reacţie (pentru detalii vezi Nicolis şi Prigogine, 1977):

$$A \rightarrow X, \qquad \text{(a)}$$

$$2X + Y \rightarrow 3X, \qquad \text{(b)}$$

$$B + X \rightarrow Y + D, \qquad \text{(c)}$$

$$X \rightarrow E. \qquad \text{(d)} \qquad (4.57)$$

Produşii iniţiali şi finali *(A, B, C, D* şi *E)* rămîn constanţi, iar cei doi intermediari *(X* şi *Y)* pot avea con-

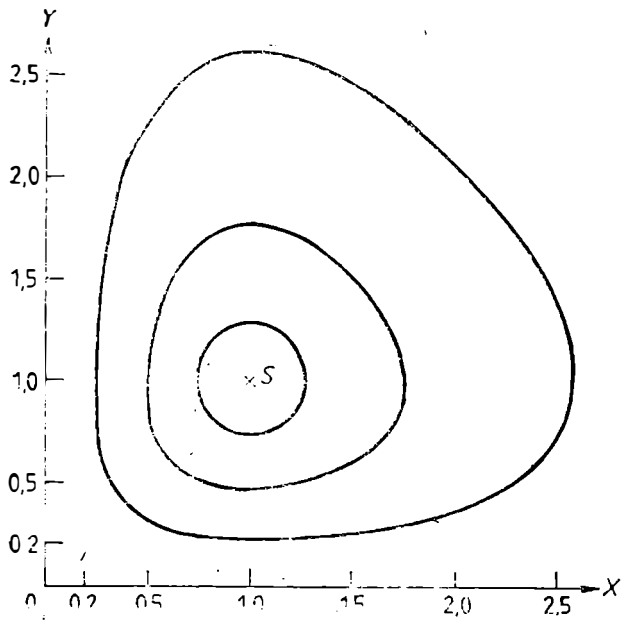


Fig. 4.6. Soluţii periodice ale modelului Lotka-Volterra, obţinut pentru diferite valori ale condiţiilor iniţiale.

centrații variabile în timp. Punînd constantele cinetice egale cu unitatea, obținem sistemul de ecuații

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - BX - X, \tag{4.58}$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2Y, \tag{4.59}$$

care admite starea staționară

$$X_0 = A, \; Y_0 = \frac{B}{A}. \tag{4.60}$$

Aplicînd analiza modurilor normale ca în exemplul Lotka —Volterra obținem ecuația

$$\omega^2 + (A^2 - B + 1)\omega + A^2 = 0, \tag{4.61}$$

care trebuie comparată cu ecuația (4.54).

Rezultă imediat că partea reală a uneia dintre rădăcini devine pozitivă cînd

$$B > 1 + A^2. \tag{4.62}$$

De aceea, contrar cu ceea ce se întîmplă cu ecuația Lotka —Volterra, această schemă prezintă o instabilitate reală.

Calculele numerice ca și prelucrarea analitică pentru valorile lui B, mai mari decît valoarea critică, conduc la comportarea indicată în figura 4.7. Întîlnim acum *un ciclu limită*; adică orice punct inițial în spațiul XY se apropie în timp de aceeași traiectorie periodică. Este important să semnalăm caracterul foarte neașteptat al acestui rezultat. Frecvența de oscilație devine acum o funcție bine definită de starea fizico-chimică a sistemului, pe cînd în cazul Lotka—Volterra frecvența este esențialmente arbitrară (deoarece depinde de amplitudine).

Astăzi se cunosc multe exemple de sisteme oscilante, mai ales în sisteme biologice; ele sînt caracterizate de o frecvență de oscilație bine definită pentru o stare dată. Aceasta arată că sistemele oscilante depășesc stabilitatea ramificației termodinamice. Oscilațiile chimice de acest tip sînt fenomene *supracritice*. Mecanismul molecular sugerează întrebări fascinante la care este greu de răspuns și la care vom reveni în capitolul 6.

Ciclul limită nu este singurul tip posibil de comportare supracritică. Să considerăm schimbul de materie între

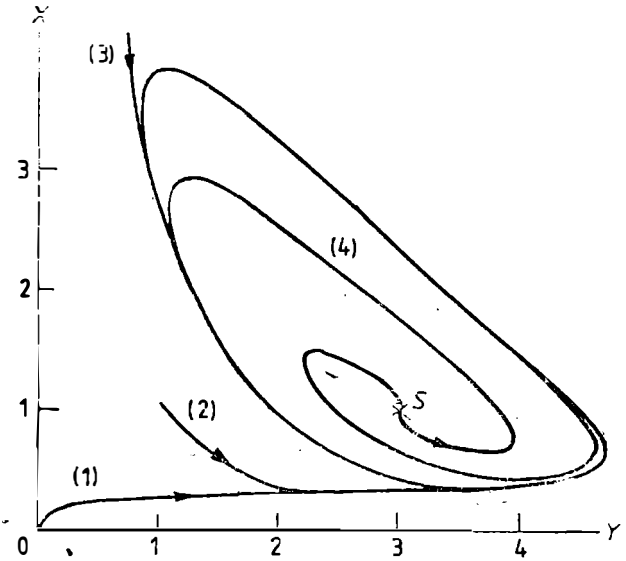


Fig. 4.7. Comportarea ciclului limită al brusselatorului. Pentru diferite condiții inițiale se obține o aceeași traiectorie periodică. Litera S desemnează starea staționară nestabilă.

două cutii (numite cutia 1 și cutia 2). În locul ecuațiilor (4.58) și (4.59) se obține ecuațiile

$$\frac{dX_1}{dt} = A + X_1^2 Y_1 - BX_1 - X_1 + D_X (X_2 - X_1),$$

$$\frac{dY_1}{dt} = BX_1 - X_1^2 Y_1 + D_Y (Y_2 - Y_1),$$

$$\frac{dX_2}{dt} = A + X_2^2 Y_2 - BX_2 - X_2 + D_X (X_1 - X_2),$$

$$\frac{dY_2}{dt} = BX_2 - X_2^2 Y_2 + D_Y (Y_1 - Y_2). \qquad (4.63)$$

Primele două ecuații sînt pentru cutia 1, iar ultimele două pentru cutia 2. Calculele numerice arată că în condiții convenabile, dincolo de valoarea critică, starea termodinamică corespunzătoare concentrațiilor identice ale lui X și Y, date de (vezi ecuația (4.60))

$$X_i = A, \; Y_i = \frac{B}{A}, \quad (i = 1,2), \qquad (4.64)$$

devine instabilă. Un exemplu de astfel de comportare, înregistrată de calculator, este ilustrat în figura 4.8.

Avem de a face cu o structură disipativă cu *distrugerea simetriei*. Dacă o stare staționară $X_1 > X_2$ este posibilă, cea simetrică, corespunzînd lui $X_2 > X_1$, este de asemenea posibilă. Nici una dintre ecuațiile macroscopice nu indică ce stare va rezulta.

Este important de notat că micile fluctuații nu mai pot inversa configurațiile. O dată stabilite, sistemele cu distrugerea simetriei sînt stabile. Teoria matematică a acestor fenomene remarcabile va fi studiată în capitolul 5. În încheierea acestui capitol trebuie să subliniem *trei aspecte* legate întotdeauna de structurile disipative: *funcția,*

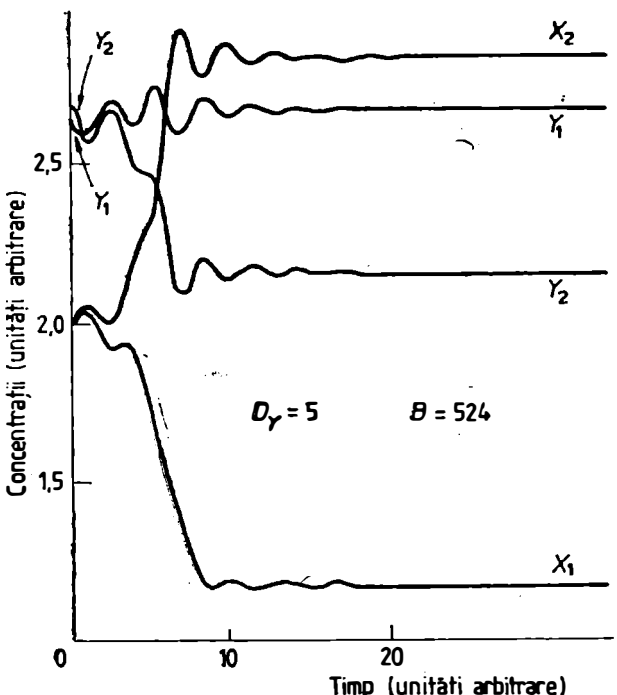
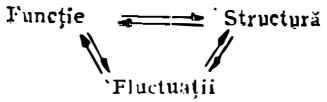


Fig. 4.8. O perturbație Y în cutia 2 (Y_2), în jurul stării omogene, mărește viteza de producere a lui X în cutia 2 (X_2), datorită etapei autocatalitice. Acest efect se dezvoltă la atingerea unei stări noi, care corespunde distrugerii simetriei spațiale.

exprimată de ecuațiile chimice; *structura spațiului-timp* care rezultă din instabilități, și *fluctuațiile*, care declanșează instabilitățile. Interacțiunea dintre aceste trei aspecte,



conduce la cele mai neașteptate fenomene, inclusiv *ordine prin fluctuații*, care vor fi analizate în următoarele două capitole.

CAPITOLUL 5

AUTOORGANIZAREA

Stabilitatea, bifurcaţia şi catastrofele

Aşa cum s-a indicat în capitolul precedent, descrierea termodinamică îmbracă forme care depind de depărtarea de echilibru. Este deosebit de important pentru noi faptul că, departe de echilibru, sistemele chimice ce implică mecanisme catalitice pot conduce la structuri disipative. Se va arăta că aceste structuri sînt foarte sensibile la caracteristici globale ca dimensiunea şi forma sistemului, condiţiile la limită impuse pe suprafaţa sa etc. Toate aceste caracteristici influenţează decisiv tipul de instabilităţi care conduc la structuri disipative. În unele cazuri influenţa condiţiilor externe poate fi chiar mai puternică; de exemplu, fluctuaţiile macroscopice pot conduce la noi tipuri de instabilităţi.

De aceea, departe de echilibru există o relaţie neaşteptată între cinetica chimică şi *structura spaţio-temporală* a sistemelor reactante. Este adevărat că interacţiunile care determină valorile constantelor cinetice importante şi ale coeficienţilor de transport derivă din forţele de distanţă scurtă (cum ar fi forţele de valenţă, legăturile de hidrogen şi forţele Van der Waals). Soluţiile ecuaţiilor corespunzătoare depind însă, *în plus*, şi de caracteristici globale. Această dependenţă (care, pe ramificaţia termodinamică, în apropiere de echilibru, este mai curînd banală) devine decisivă în sisteme chimice care operează în condiţii depărtate de echilibru. De exemplu, existenţa structurilor disipative cere în general ca dimensiunea sistemului să depăşească o valoare critică; aceasta din urmă este o funcţie complexă de parametrii ce descriu procesele de reacţie-difuzie. De aceea putem afirma că instabilităţile chimice implică o *ordine la distanţă*, prin intermediul căreia sistemul acţionează ca *un tot*.

Această comportare globală modifică profund însăși semnificația spațiului și timpului. Cea mai mare parte a geometriei și a fizicii este bazată pe un concept simplu de spațiu și timp asociat în general cu Euclid și Galilei. În această viziune, timpul este omogen, „translațiile" în timp pot să nu aibă nici un efect asupra evenimentelor fizice. Similar, spațiul este omogen și izotrop; translațiile și rotațiile nu pot modifica descrierea lumii fizice. Este remarcabil că această concepție simplă despre spațiu și timp poate fi desființată de existența structurilor disipative. O dată ce apare o structură disipativă, omogenitatea timpului și a spațiului poate fi distrusă. Ne apropiem atunci de imaginea „biologică" a lui Aristotel despre spațiu-timp, descrisă pe scurt în prefață.

Formularea matematică a acestor probleme în cazul în care se consideră difuzia, necesită studiul ecuațiilor diferențiale cu derivate parțiale. Evoluția componentei X_i este atunci dată de ecuații de forma

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = v(X_1, X_2, \ldots) + D_i \frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2}, \qquad (5.1)$$

în care prima contribuție este datorată reacțiilor chimice, avînd de obicei o formă polinomială simplă (ca în capitolul 4, în secțiunea despre reacțiile chimice), iar al doilea termen exprimă difuzia de-a lungul coordonatei r. Pentru simplitatea notației, folosim o singură coordonată r, deși în general, difuzia are loc în spațiul geometric tridimensional. La aceste ecuații trebuie adăugate condițiile la limită (în general se dau fie concentrațiile, fie fluxurile prin frontierele sistemului).

Fenomenele care pot fi descrise de acest tip de ecuație de reacție-difuzie sînt de o varietate extraordinară și de aceea este interesant să considerăm drept „soluție fundamentală" pe cea care corespunde ramificației termodinamice. Se pot atunci obține alte soluții prin instabilități succesive, care apar atunci cînd abaterea de la echilibru crește. Astfel de instabilități pot fi studiate cu ajutorul *teoriei bifurcațiilor* (vezi Nicolis și Prigogine, 1977). În principiu, o bifurcație este pur și simplu apariția unei noi soluții a ecuațiilor pentru o anumită valoare critică. Să presupunem, de exemplu, că ne ocupăm de o reacție chimică care corespunde ecuației de viteză (vezi McNeil și Walls, 1974),

$$\frac{dX}{dt} = \alpha X(X - R). \qquad (5.2)$$

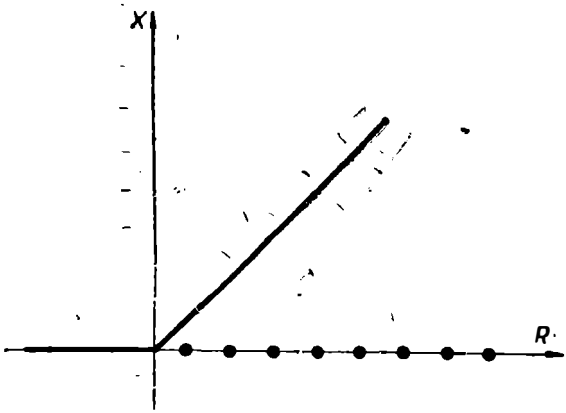


Fig 5.1. Diagrama bifurcației pentru ecuația (5.2). Linia plină și punctele prezintă ramurile stabilă și respectiv instabilă.

Evident, pentru $R < 0$ singura soluție independentă de timp este $X = 0$. În punctul $R = 0$, avem o bifurcație a unei noi soluții, $X = R$ (vezi fig. 5.1); se poate verifica prin metoda stabilității liniare (expusă în capitolul 4, în secțiunea asupra aplicării la reacții chimice) că soluția $X = 0$ devine atunci instabilă, pe cînd soluția $X = R$ devine stabilă. În general, se obțin bifurcații succesive cînd mărim valoarea parametrului caracteristic p (ca B în schema brusselator). Figura 5.2 arată o singură soluție pentru valoarea p_1, dar soluții multiple pentru valoarea p_2.

Este interesant faptul că, într-un anume sens, bifurcația introduce *istoria* în fizică și chimie, un element ce

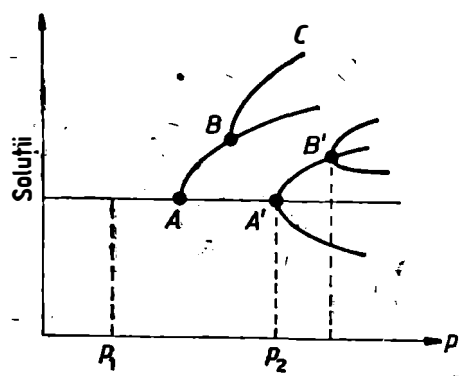


Fig. 5.2. Bifurcații succesive: A și A' reprezintă puncte de bifurcație primare din ramura termodinamică; B și B' reprezintă puncte de bifurcație secundare.

părea rezervat pentru științele care studiază fenomene biologice și culturale. Să presupunem că observația ne dezvăluie că sistemul a cărui bifurcație este prezentă în figura 5.2 se află în starea C, dată fiind creșterea valorii lui p. Interpretarea stării C implică cunoașterea istoriei sistemului, care a trebuit să treacă prin punctele de bifurcație A și B.

Fiecare descriere a unui sistem ce are bifurcații va implica atît elemente deterministe, cît și probabilistice. După cum vom vedea în detaliu în capitolul 6, între două bifurcații sistemul se supune unor legi deterministe, ca de exemplu legile cineticii chimice, dar în vecinătatea punctelor de bifurcație fluctuațiile joacă un rol esențial și determină „ramura" pe care o va urma sistemul. Teoria matematică a bifurcațiilor este foarte complexă. Ea presupune adesea dezvoltări destul de dificile, deși există cazuri în care se pot găsi soluții exacte. O situație foarte simplă de acest tip a fost tratată de teoria catastrofelor a lui René Thom (1975) care poate fi aplicată dacă se neglijează difuzia în ecuația (5.1) și cînd astfel de ecuații derivă dintr-un potențial. Aceasta înseamnă că ecuațiile pot lua forma următoare:

$$\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial V}{\partial X_i}, \qquad (5.3)$$

în care V este un fel de „funcție potențial". Acesta este un caz mai degrabă excepțional, în care se poate întreprinde o clasificare a soluțiilor ecuației (5.3) căutînd punctele în care există modificări ale proprietăților de stabilitate în stările staționare. Acestea sînt punctele pe care Thom le-a numit „ansamblu de catastrofe".

Alt tip de sisteme, care admit o teorie exactă a bifurcațiilor, va fi studiat în paragraful intitulat „Un model rezolvabil pentru bifurcații", mai departe în acest capitol.

În fine, un concept general, care joacă un rol important în teoria autoorganizării, este acela de *stabilitate structurală*. El poate fi ilustrat printr-o formă simplificată a ecuațiilor Lotka—Volterra, care corespund competiției pradă-răpitor,

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = by, \quad \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -bx. \qquad (5.4)$$

În spațiul fazelor (x, y), originea este înconjurată de o mulțime infinită de traiectorii închise (fig. 5.3). Să com-

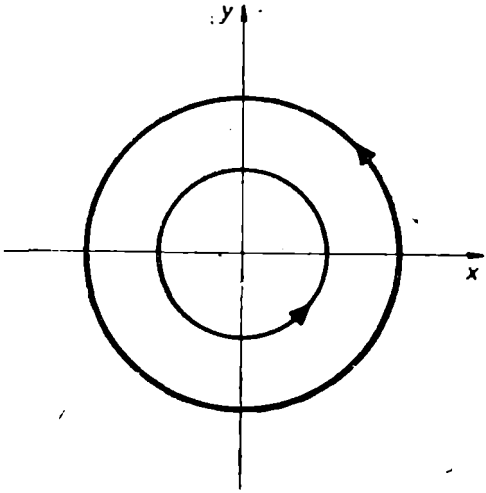


Fig. 5.3. Traiectoriile pentru ecuațiile (5.4.).

parăm soluțiile ecuațiilor (5.4) cu cele ale următoarelor ecuații:

$$\frac{dx}{dt} = by + ax, \quad \frac{dy}{dt} = -bx + ay. \tag{5.5}$$

În cazul din urmă, chiar și pentru cea mai mică valoare a parametrului a ($a < 0$), punctul $x = 0$, $y = 0$ este asimptotic stabil, fiind punctul final către care converg toate traiectoriile din spațiul fazelor, așa cum se vede din figura 5.4. Prin definiție, ecuațiile (5.4) sînt numite „structural instabile" față de acele „fluctuații" care modifică ușor mecanismul interacțiunii dintre x și y și intro-

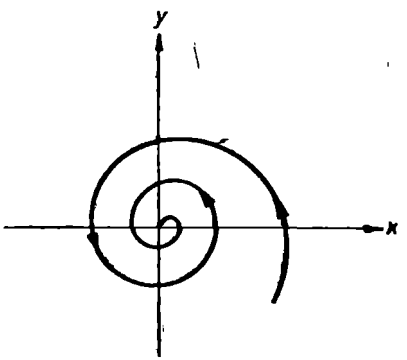


Fig. 5.4. Traiectoriile pentru ecuațiile (5.5).

duc termeni, oricît de mici, de tipul prezentat în ecuațiile (5.5).

Exemplul ce urmează poate părea artificial în care-care măsură, dar să considerăm o schemă chimică care descrie un proces de polimerizare, în care polimerii sînt construiți din moleculele *A* și *B*, pompate în sistem. Să presupunem că polimerul are următoarea configurație moleculară:

$$ABABAB\ldots$$

Să presupunem că reacțiile care produc acest polimer sînt autocatalitice. Dacă apare o eroare și se formează un polimer modificat de tipul.

$$ABAABBABA\ldots$$

acesta se va putea multiplica în sistem ca rezultat al mecanismului autocatalitic modificat. Manfred Eigen a prezentat modele interesante cu astfel de particularități și a arătat că în cazuri idealizate sistemul va evolua spre o stabilitate optimă față de existența erorilor în replicarea polimerilor (vezi Eigen și Winkler, 1975). Modelul său este bazat pe ideea „catalizei încrucișate". Nucleotidele produc proteine care, la rîndul lor produc nucleotide:

Rezultă o rețea ciclică de reacții numită *hiperciclu*. Cînd aceste rețele concurează între ele, apare posibilitatea de a evolua prin mutație și replicare spre o complexitate încă și mai mare. Într-o lucrare recentă Manfred Eigen și Peter Schuster (1978) au prezentat un model pentru un „hiperciclu realist", legat de organizarea moleculară a unei replicări primitive și de aparatul de traducere.

Conceptul de stabilitate structurală pare să exprime în modul cel mai compact *ideea de inovație*, apariția unui nou mecanism și unei noi specii inițial absente. Cîteva exemple simple sînt prezentate mai departe în acest capitol în paragraful despre ecologie.

Bifurcațiile: modelul brusselator

Modelul brusselator a fost introdus în capitolul 4. El este interesant deoarece prezintă o varietate de soluții (cicluri limită, stări staționare neuniforme, unde chimice)

care sînt tocmai de tipul observat în sisteme obişnuite care se află la o depărtare suficientă de echilibru. Cînd se ţine seama şi de difuzie, ecuaţia de reacţie-difuzie pentru brusselator ia forma următoare (vezi ecuaţiile (4.58) şi (4.59), iar pentru detalii Nicolis şi Prigogine, 1977):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2Y - BX - X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2},$$
$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}. \qquad (5.6)$$

Să presupunem că impunem valoarea concentraţiilor la frontieră. Atunci căutăm soluţii de forma (vezi ecuaţia (4.60))

$$X = A + X_0(t)\sin\frac{n\pi r}{L},$$
$$Y = \frac{B}{A} + Y_0(t)\sin\frac{n\pi r}{L}, \qquad (5.7)$$

unde n este un întreg, iar X_0 şi Y_0 rămîn dependente de timp. Aceste soluţii satisfac condiţiile la limită $X = A$ şi $Y = B/A$ pentru $r = 0$ şi $r = L$. Putem apoi aplica analiza de stabilitate liniară, pentru a obţine o ecuaţie de dispersie, care leagă ω de dependenţa spaţială, dată de întregul n în ecuaţiile (5.7).

Rezultatele sînt după cum urmează. Instabilitatea poate apărea în diferite moduri. Cele două ecuaţii de dispersie pot avea două rădăcini care sînt complex-conjugate şi într-un punct anumit partea reală a acestor rădăcini se anulează. Aceasta este situaţia care conduce la un ciclu limită, care a fost studiat în capitolul 4 şi care în literatură este adesea numit *bifurcaţie Hopf* (Hopf, 1942). O a doua posibilitate este să obţinem două rădăcini reale dintre care una devine pozitivă într-un punct critic. Aceasta este situaţia întîlnită la stările staţionare, spaţial neuniforme. Situaţia poate fi denumită *bifurcaţie Turing*, deoarece Alan Turing (1952) a fost primul care a observat posibilitatea existenţei unei astfel de bifurcaţii în cinetica chimică, în articolul său clasic asupra morfogenezei.

Varietatea de fenomene este chiar mai mare, deoarece ciclul limită poate fi, de asemenea, dependent de spaţiu şi poate astfel conduce la unde chimice. Figura 5.5 prezintă o stare staţionară, chimică, neuniformă, care co-

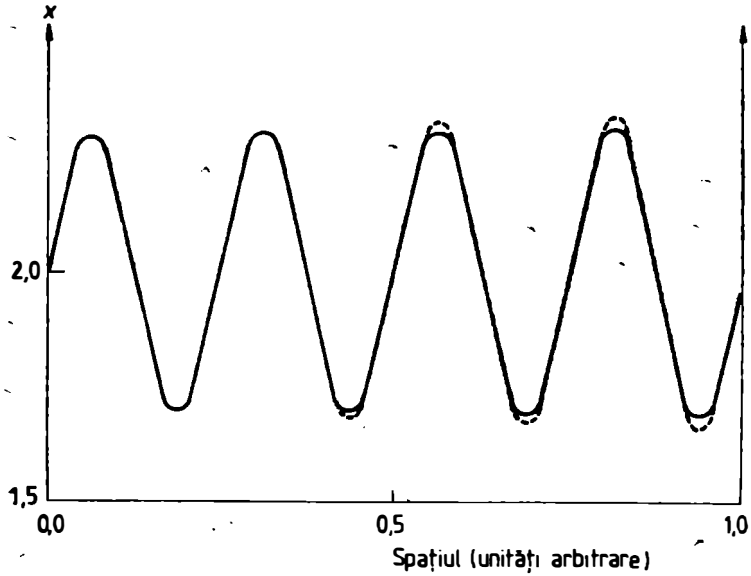


Fig. 5.5. Structură disipativă staționară: liniile continui reprezintă rezultate obținute prin calcul; liniile întrerupte reprezintă rezultate obținute prin simulare pe calculator cu parametrii $D_x = 1{,}6 \times 10^{-3}$; $D_y = 8 \times 10^{-3}$; $A = 2$; $B = 4{,}17$.

respunde unei bifurcații Turing, iar figura 5.6 prezintă o simulare a unei unde chimice. Realizarea unuia sau altuia dintre aceste fenomene coerente depinde de valoarea coeficienților de difuzie D sau, mai curînd, de raportul D/L^2. Cînd acest parametru tinde spre zero, obținem un ciclu limită, „ceasul chimic", iar stările staționare neomogene pot apărea numai cînd D/L^2 este suficient de mare.

Dacă se ia în considerație faptul că substanțele inițiale A și B (vezi ecuația (4.57)) trebuie să difuzeze prin sistem, din schema reacțiilor pot rezulta structuri localizate.

Varietatea structurilor disipative crește puternic atunci cînd se consideră sisteme bi-sau tridimensionale. De exemplu, poate apărea polaritate într-un sistem care înainte fusese uniform. Figurile 5.7 și 5.8 arată prima bifurcație într-un sistem circular, bidimensional, care diferă prin valorile constantelor de difuzie. În figura 5.7 concentrația rămîne izotropă pe direcție radială, pe cînd în figura 5.8

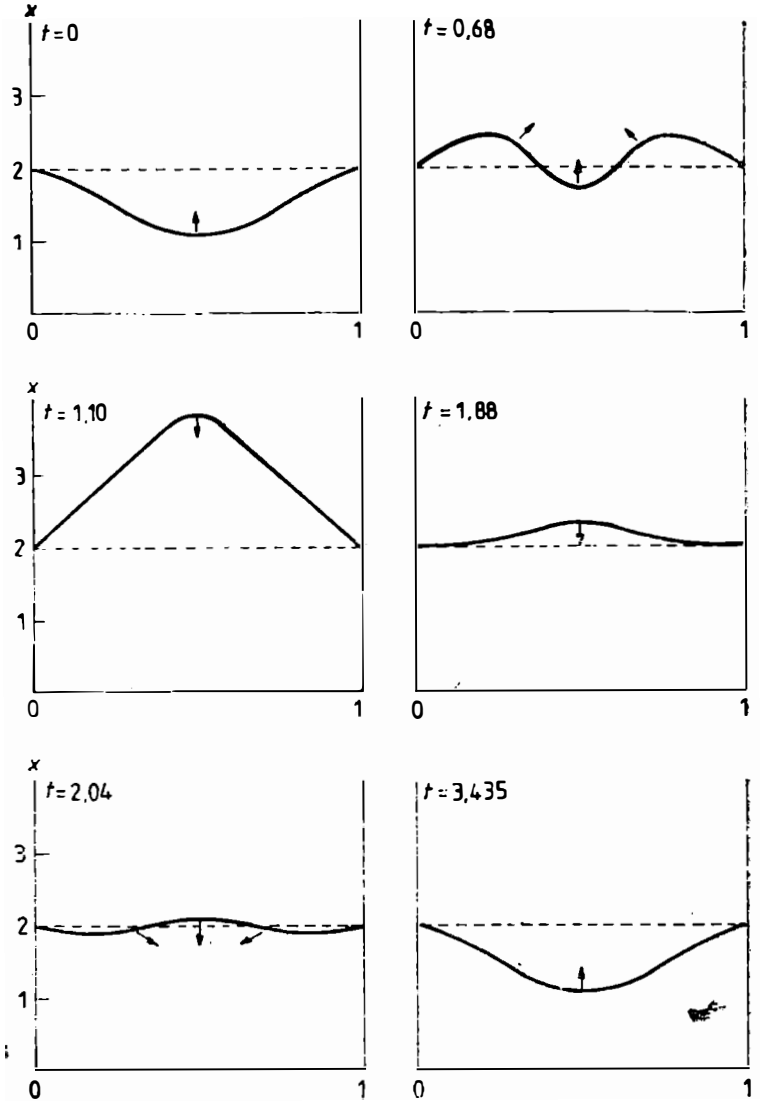


Fig. 5.6. Undă chimică simulată pe calculator cu parametrii $D = 8 \times 10^{-3}$; $D = 4 \times 10^{-3}$; $A = 2$; $B = 5{,}45$.

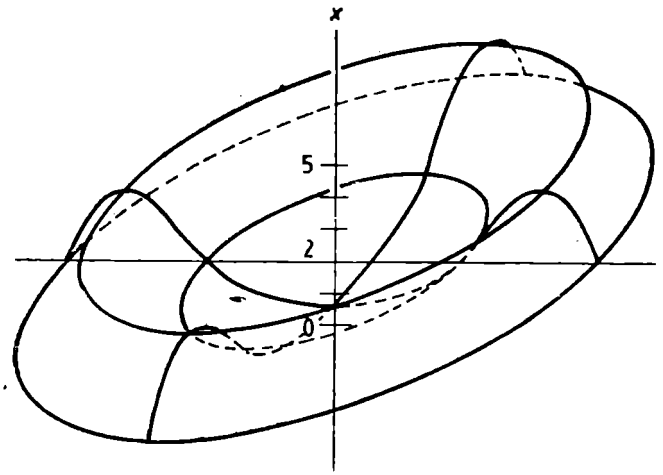


Fig. 5.7. Structură disipativă, staționară, bidimensională, cu simetrie cilindrică, obținută prin simulare pe calculator cu parametrii $D_x = 1{,}6 \times 10^{-3}$; $D_y = 5 \times 10^{-3}$; $A = 2$; $B = 4{,}6$; raza cercului $R = 0{,}2$.

se poate observa apariția unui acces privilegiat. Acest caz este interesant pentru aplicarea la morfologie în care una dintre primele etape corespunde apariției unui gradient într-un sistem care a fost inițial într-o stare de simetrie sferică.

Și bifurcațiile succesive prezintă interes, după cum se vede în figura 5.9. Înaintea lui B_0 avem ramura termodinamică, iar în B_0 începe comportarea de ciclu limită. Ramura termodinamică rămîne instabilă, dar se bifurcă în două noi soluții în punctul B_1; aceste soluții sînt, de asemenea, instabile, dar devin stabile în punctele B^*_{1a}, B^*_{1b}. Aceste două noi soluții corespund undelor chimice.

Un tip de undă admite un plan de simetrie (fig. 5.10), pe cînd celălalt corespunde undelor rotative (fig. 5.11). Este remarcabil că acest tip de situație a fost efectiv observat experimental în reacții chimice (vezi paragraful intitulat „Structuri coerente în chimie și biologie", mai departe în acest capitol).

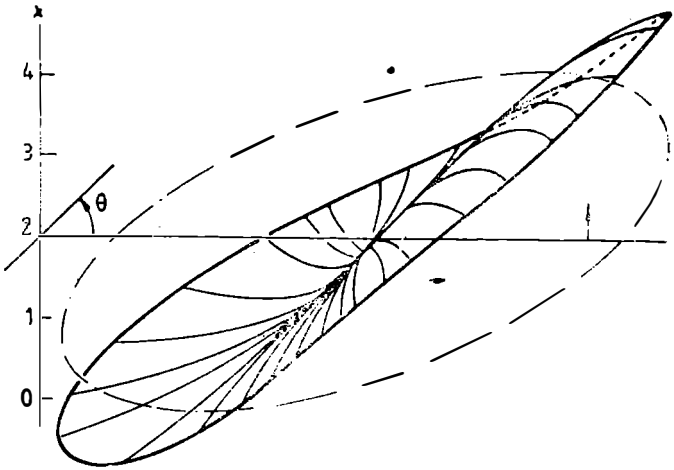


Fig. 5.8. Structură disipativă staționară bidimensională cu simetrie polară, obținută prin simulare pe calculator cu parametrii $D_x = 3{,}25 \times c0^{-3}$; $D_y = 1{,}6 \times 10^{-2}$; $A = 2$; $B = 4{,}6$; $R = 0{,}1$.

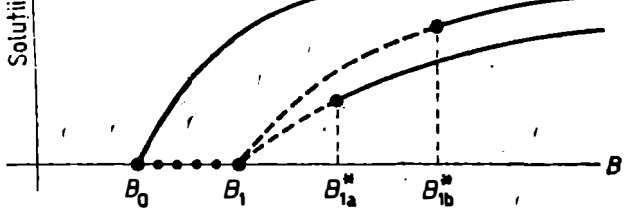
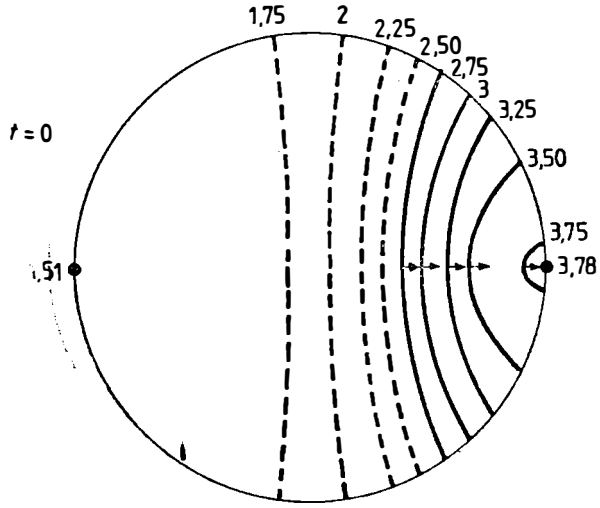
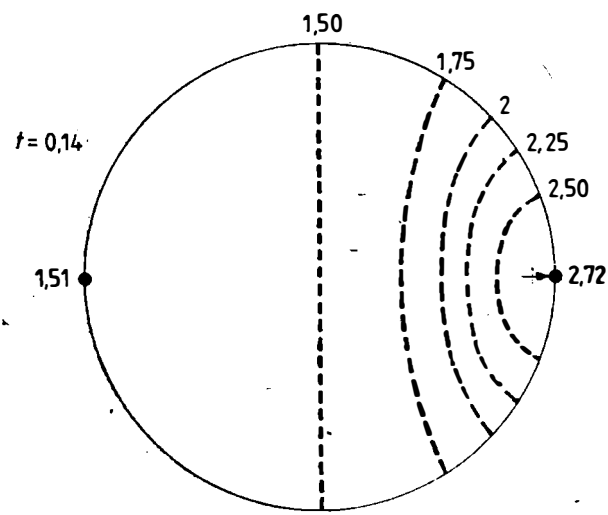


Fig. 5.9. Bifurcații succesive care conduc la diferite tipuri de comportare ondulatorie.

Fig. 5.10. Curbe de egală concentrație pentru X în modelul trimolecular într-un cerc cu rază $R = 0{,}5861$ supus condițiilor la limită de flux nul. Liniile pline și întrerupte se referă la concentrații mai mari și respectiv



a



b

mai mici decît valorile din starea staţionară (instabilă): $X_0 = 2$; $A = 2$; $D_1 = 8 \times 10^{-3}$; $D_2 = 4 \times 10^{-3}$; $B = 5{,}4$; Diagramele de concentraţie prezentate în părţile a şi b se referă la diferitele etape ale soluţiei periodice.

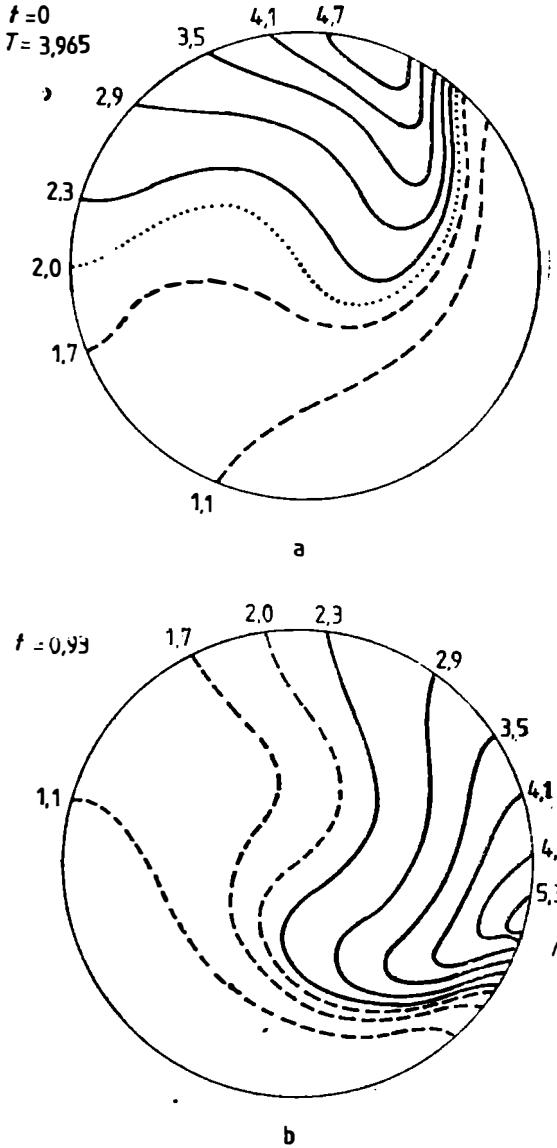


Fig. 5.11. Soluție rotativă pentru modelul trimolecular în aceleași condiții ca cele din figura 5.10 dar pentru o valoare supracritică a parametrului de bifurcare, $B = 5{,}8$.

Un model rezolvabil de bifurcaţie

Existenţa soluţiilor stabile, neuniforme, după o bifurcaţie este un fenomen atît de neaşteptat, încît merită să examinăm formarea lor într-un model rezolvabil, exact (vezi Lefever, Herschkowitz—Kaufman şi Turner, 1977). Să considerăm un sistem chimic, descris de următoarea schemă de reacţie

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= v(X,\ Y) + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= -v(X,\ Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}. \end{aligned} \tag{5.8}$$

Putem de exemplu considera

$$v(X,\ Y) = X^2 Y - BX, \tag{5.9}$$

care este o formă simplificată a brusselatorului, pentru care reacţia $A \rightarrow X$ din ecuaţia (4.57) a fost exclusă. O astfel de descriere apare în teoria structurilor disipative pentru reacţii care implică enzime fixate pe membrane, în care prezenţa componentului X este asigurată de difuzie şi nu de „sursa" A.

Să folosim de asemenea condiţiile la limită fixe,

$$\begin{aligned} X(0) &= X(L) = \xi, \\ Y(0) &= Y(L) = \frac{B}{\xi}. \end{aligned} \tag{5.10}$$

Trăsătura specifică, simplificatoare a acestei scheme este existenţa unei „cantităţi ce se conservă", după cum se poate vedea prin adunarea celor două ecuaţii ale reacţiei (5.8). După eliminarea uneia dintre cele două variabile şi integrare obţinem ecuaţia valabilă pentru starea staţionară,

$$\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}\right)^2 = K - \Phi(w), \tag{5.11}$$

în care K este o constantă de integrare şi

$$w = x - \xi; \tag{5.12}$$

$\Phi(w)$ este un polinom în w, a cărui formă exactă nu ne interesează acum. Să observăm doar că $\Phi(w) = 0$ pentru

$w = 0$. Este foarte interesant să comparăm această formulă cu hamiltonianul exprimat de ecuaţia (2.1) sau (2.2) care se scrie în acest caz sub forma

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 = H - V(q). \tag{5.13}$$

Se poate observa că pentru a transforma hamiltonianul (ecuaţia (5.13)) în ecuaţia (5.11) trebuie să înlocuim coordonata q prin concentraţie şi timpul prin coordonata r. Observaţi de asemenea că $w = 0$ este frontiera sistemului.

Fie sistemele reprezentate în figurile 5.12 şi 5.13. În situaţia din figura 5.12, în care $\Phi(w)$ are un maxim pentru $w = 0$, numai ramura termodinamică poate fi stabilă. Să presupunem că pornim la $w = 0$ şi ne deplasăm spre dreapta, $\Phi(w)$ devine negativă, ceea ce, conform cu ecuaţia (5.11), înseamnă că gradientul $(dw/dr)^2$ va creşte uniform pe măsură ce distanţa de la frontieră creşte. De aceea vom putea satisface a doua condiţie la limită.

Situaţia se modifică complet dacă considerăm cazul în care $\Phi(w)$ are un minim pentru $w = 0$. Atunci, dacă ne deplasăm spre dreapta, ajungem la punctul de intersecţie cu orizontala K. În acest punct, w_m, gradientul dw/dr se anulează şi putem atunci ajunge la cea de a

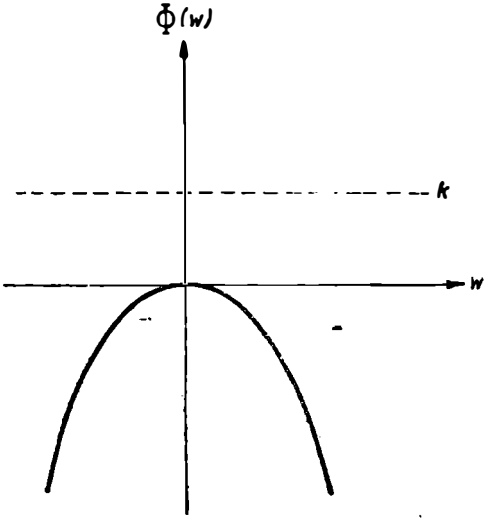


Fig. 5.12. Situaţie ce nu corespunde nici unei bifurcaţii.

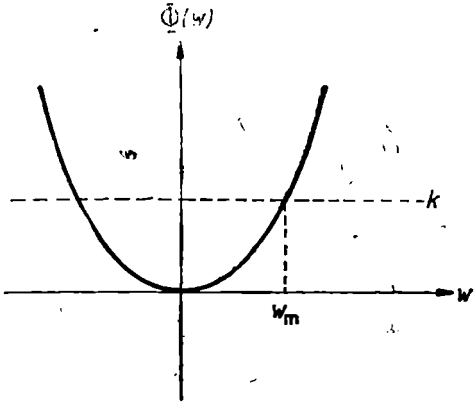


Fig. 5.13. Situație corespunzătoare unei bifurcații.

doua frontieră revenind la originea $w = 0$. Obținem astfel o soluție cu bifurcație, cu un singur extrem.

Se pot construi în același mod, desigur, și alte soluții mai complicate. Aceasta ne furnizează, cred, cea mai simplă construcție efectivă a unei soluții cu bifurcație într-un sistem cu reacție-difuzie. Este interesant că periodicitatea temporală a problemei pendulului clasic conduce la periodicitatea spațială a soluțiilor cu bifurcație.

O altă analogie fascinantă între soluțiile sistemelor neliniare periodice în timp și soluțiile independente de timp, care au neuniformitate spațială, se poate găsi alegînd ca parametru de bifurcație o lungime caracteristică, L, a spațiului de reacție. Rezultă că, dacă L este suficient de mică, numai starea spațial omogenă va exista și va fi stabilă pentru condiții la limită naturale. La valori mai mari decît o valoare critică, L_{c1}, poate apărea însă un gradient stabil, monoton, de tipul celui arătat în figura 5.8; acesta se va păstra pînă ce se atinge o a doua valoare critică L'_{c1} pentru care comportarea menționată dispare (Babloyantz și Hiernaux, 1975). Existența acestei lungimi *finite* L_{c1} pentru autoorganizare spațială trebuie comparată cu apariția unei frecvențe *finite* ce însoțește bifurcația unei soluții periodice temporal ca un ciclu limită (vezi modelul rezolvabil tocmai discutat).

Dacă L crește în continuare, la o anumită valoare L_{c2} ($L_{c2} > L_{c1}$, dar posibil $< L'_{c1}$), vom obține un al doilea

model care dă un profil de concentrație nemonoton. Creșterea în continuare a lui L va dezvălui tipare de concentrație și mai complexe. Stabilitatea lor relativă va depinde de apariția de bifurcații secundare ori de ordin superior.

Faptul că morfologia și creșterea sînt legate în acest tablou este o reminiscență a unor aspecte ale morfogenezei din dezvoltarea embrionară timpurie. De exemplu, în etapele timpurii de dezvoltare larvară ale fluturelui *Drosophila* ambele „discuri ale insectei adulte" cresc și se subdivid în compartimente separate de frontiere destul de bine definite. Această problemă a fost recent analizată de Stuart Kauffman și colaboratorii săi (1978), în contextul unor bifurcații repetate la lungimi succesiv crescătoare, așa cum s-a discutat mai sus.

Existența unui al doilea parametru de bifurcație, L, în plus față de parametrul cinetic p (fig. 5.2) sau B(fig. 5.9), prezent în majoritatea sistemelor, permite o clasificare sistematică, chiar dacă numai preliminară, a structurilor disipative, spațial neuniforme. În diagrame de tipul celei din figura 5.14, în care structura bifurcației este dată prin intermediul unui singur parametru, sînt reprezentate numai ramurile primare de bifurcație. În vecinătatea punctelor de bifurcație comportarea acestora este cunoscută. În particular, prima ramură este stabilă (dacă este supracritică, adică dacă se produce pentru $p > p_{c1}$), pe cînd celelalte ramuri sînt instabile. Ramuri de bifurcație de ordin superior nu sînt prezentate, deoarece ele apar în mod tipic la distanță finită de punctele de bifurcație.

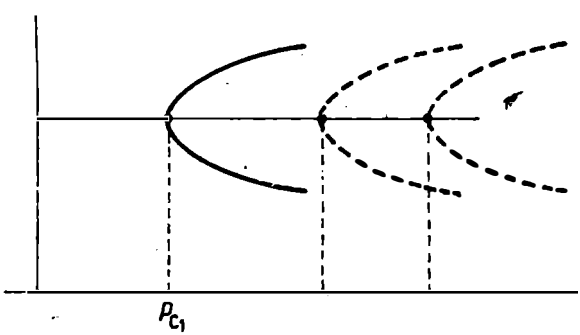


Fig. 5.14. Bifurcații primare succesive din ramura termodinamică: linia plină indică ramura stabilă; liniile întrerupte indică ramura instabilă.

Situația se modifică dacă bifurcația este urmată în spațiul mixt al lui p și L. Pentru anumite combinații ale lui p și L poate apărea *bifurcația degenerată* la o valoare proprie dublă a operatorului liniarizat; în acest caz ramurile bifurcate fuzionează. Dimpotrivă, dacă p și L se abat puțin de la această stare de degenerare, ramurile bifurcației se scindează și pot da naștere la bifurcații secundare și de ordin superior (Erneux și Hiernaux, 1978; Golubitsky și Schaeffer, 1979). De fapt, toate aceste posibilități pot fi clasificate *complet*, atîta vreme cît ne aflăm în apropierea unei bifurcații degenerate. Situația începe să semene cu teoria catastrofei, chiar dacă în general nu avem de a face cu sisteme care derivă dintr-un potențial.

Structuri coerente în chimie și în biologie

În 1958 Belousov a comunicat existența unei reacții chimice oscilante, corespunzătoare oxidării acidului citric de către bromatul de potasiu și catalizată de cuplul ionic ceric-ceros. Jabotinski a continuat acest studiu (vezi Noyes și Field, 1974, și Nicolis și Prigogine, 1977). De obicei reacția Belousov-Jabotinski implică un amestec de reacție la aproximativ 25°C, constînd din bromat de potasiu, acid malonic sau bromomalonic și sulfat ceric sau un compus echivalent, dizolvat în acid citric. Această reacție a fost studiată de mulți cercetători, atît experimentatori, cît și teoreticieni. În studiile experimentale joacă același rol cu cel jucat de brusselator în studiile teoretice. În funcție de circumstanțe s-au observat fenomene foarte diverse; de exemplu, oscilații cu perioade de ordinul unui minut în amestecuri omogene sau activitate ondulatorie. Elucidarea mecanismului acestei reacții este în mare măsură atribuită lui Richard Noyes și colaboratorilor săi (Noyes și Field, 1974). Fie

$$\begin{aligned} X &= [\mathrm{HBrC_2}], \\ Y &= [\mathrm{Br^-}], \\ Z &= 2\,[\mathrm{Ce^{4+}}], \end{aligned} \tag{5.14}$$

concentrațiile celor trei substanțe cheie. Mai mult, notăm

$$A = B = [\mathrm{BrO^-}], \tag{5.15}$$

P, Q = concentrația produșilor reziduali.

Mecanismul Noyes poate fi atunci exprimat prin următoarele etape:

$$\begin{aligned} A + Y &\xrightarrow{k_1} X, \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} P, \\ B + X &\xrightarrow{k_{3,4}} 2X + Z, \\ 2X &\xrightarrow{k_5} Q, \\ Z &\xrightarrow{k_6} fY. \end{aligned} \qquad (5.16)$$

Acesta este denumit adesea *oregonator*. Este importantă existența unui mecanism catalitic încrucișat, prin care Y produce X, X produce Z și Z, la rîndul său, produce Y, ca și brusselatorul.

Au fost investigate multe alte reacții oscilante de același tip. Un exemplu mai vechi este descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen de către acidul iodhidric și cuplul de oxidare a iodului (vezi Bray, 1921 și Sharma și Noyes, 1976). Mai recent, Thomas Briggs și Warren Rauscher (1973) au comunicat oscilații într-o reacție care implică apă oxigenată, acid malonic, iodat de potasiu, sulfat manganos și acid percloric, care poate fi privit ca un „amestec" de reactivi Belousov-Jabotinski și Bray. Această reacție a fost studiată sistematic de Adolf Pacault și colaboratorii săi, în condiții de sistem deschis (Pacault, Kepper și Hanusse, 1975). În fine, Endre Körös (1978) s-a referit la o întreagă familie de compuși aromatici simpli (fenol, anilină și derivații lor), care, reacționînd cu bromat acid, pot genera oscilații fără acțiunea catalitică a unor ioni metalici ca ioni de ceriu sau mangan. După cum se știe, acești ioni metalici joacă un rol important în reacția Belousov-Jabotinski. Deși în chimia anorganică reacțiile oscilante sînt rare, ele pot fi observate la toate nivelurile organizării biologice, de la nivelul molecular la cel supracelular.

Printre cele mai importante oscilații biologice se remarcă cele legate de activitatea enzimatică în metabolism, a căror perioadă este de ordinul unui minut și cele legate de epigeneză, a căror perioadă este de aproximativ o oră. Ciclul glicolitic, care este un fenomen de cea mai mare importanță în energetica celulei vii (Goldbeter și Caplan, 1976), reprezintă exemplul cel mai bine înțeles de oscilație metabolică. El constă din degradarea unei molecule de glucoză și producerea a două molecule de ATP (adenozin

trifosfat) prin intermediul unei succesiuni liniare de reacţii catalizate de enzime. Efectele cooperative implicate în activitatea enzimatică sînt cele care conduc la efectele catalitice responsabile pentru oscilaţii. Este remarcabil că oscilaţiile concentraţiilor ale tuturor metaboliţilor lanţului se observă numai pentru anumite debite de injectare a substratului glicolitic. Chiar mai remarcabil este că toţi intermediarii glicolitici oscilează cu aceeaşi perioadă, dar cu faze diferite. Enzimele din reacţie joacă, într-o oarecare măsură, acelaşi rol cu al unei prisme nicol din experimentele de optică. Ele conduc la o deplasare a fazelor în cadrul oscilaţiei chimice. Aspectul oscilator al reacţiei chimice este deosebit de spectaculos în ciclul glicolitic, deoarece în acesta se poate evidenţia experimental influenţa diferiţilor factori asupra perioadei şi fazei oscilaţiei.

Reacţiile oscilante de tip epigenetic, sînt, de asemenea, bine cunoscute. Ele au loc ca o consecinţă a proceselor de reglare la nivel celular. Proteinele sînt în general molecule stabile, pe cînd cataliza este un proces foarte rapid. De aceea, nu rareori nivelul proteinei din celulă este prea ridicat, în care caz alte substanţe din organism acţionează în sensul suprimării sintezei de macromolecule. Astfel de semnale (de reacţie de „feedback") dau naştere la oscilaţii; de exemplu, fenomenul a fost studiat în detaliu în reglarea operonului lactozei din bacteria *Escherichia coli*. Alte exemple de mecanisme de tip *feedback* ce produc oscilaţii sînt procesele de agregare din mixomicele, reacţiile care implică enzime imobilizate pe membrane etc. Cititorul interesat poate consulta literatura specializată (vezi pentru bibliografie, Nicolis şi Prigogine, 1977).

Majoritatea mecanismelor biologice de acţiune par să aibă loc în condiţii depărtate de echilibru, care se află dincolo de pragul ramurii termodinamice. De aceea este foarte tentant să sugerăm că originea vieţii poate fi legată de instabilităţi succesive, într-o oarecare măsură analoage cu bifurcaţiile succesive, care au condus la o coerenţă crescătoare a stării materiei.

Ecologia

Să trecem acum la unele aspecte ale teoriei stabilităţii, aplicabile la stabilitatea structurală (vezi Prigogine, Herman şi Allen, 1977). Să luăm un exemplu simplu: creş-

terea populației X într-un mediu dat este adesea exprimată prin relația

$$\frac{dX}{dt} = KX(N - X) - dX, \qquad (5.17)$$

în care K depinde de natalitate, d depinde de mortalitate, iar N este o măsură a capacității mediului de a întreține această populație. Soluția ecuației (5.17) poate fi exprimată cu ajutorul curbei logistice prezentate în figura 5.15. Această evoluție este în întregime deterministă. Populația încetează să crească atunci cînd mediul este saturat. Cu toate acestea, în urma unor evenimente pe care modelul nu le poate controla, se poate întîmpla să apară o specie nouă (caracterizată de alți parametri ecologici K, N și d), inițial într-o cantitate mică, în același mediu. Această *fluctuație ecologică* ridică problema stabilității structurale: speciile noi pot dispărea ori înlocui pe cele inițiale. Se poate ușor arăta, prin analiza liniară a stabilității, că noile specii vor înlătura specia inițială numai dacă

$$N_2 - \frac{d_2}{K_2} > N_1 - \frac{d_1}{K_1}. \qquad (5.18)$$

Ocuparea nișei ecologice de către specii se face conform cu diagrama din figura 5.16.

Modelul descrie cantitativ exact semnificația „supraviețuirii celui mai adaptat" în cadrul impus de condițiile exploatării unei nișe ecologice date.

Pot fi introduse o mare varietate de astfel de modele, luînd în considerație diferitele strategii posibile utilizate

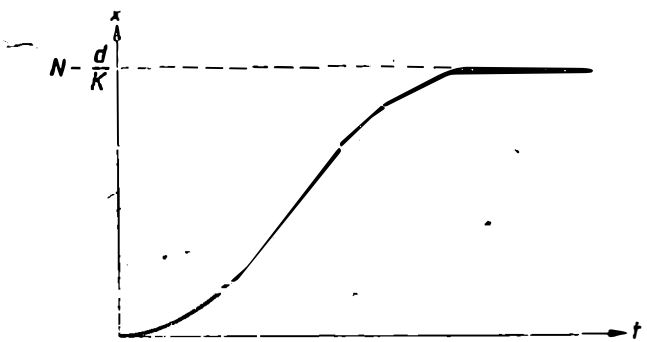


Fig. 5.15. Curba logistică. Vezi ecuația (5.17).

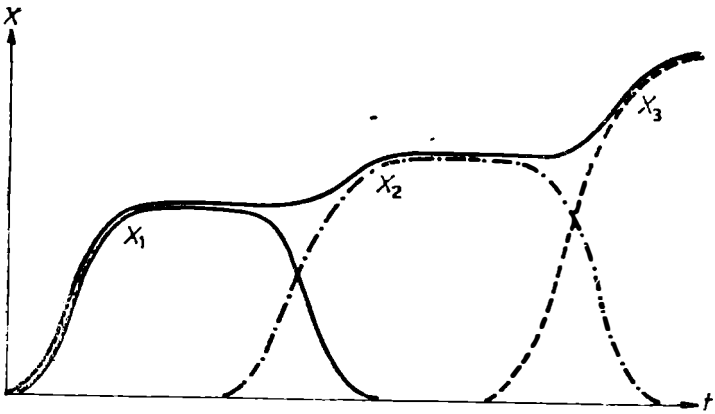


Fig. 5.16. Ocuparea unei nișe ecologice de specii succesive.

de o populație pentru supraviețuire. De exemplu putem face distincția între speciile care utilizează o hrană de largă varietate (așa-zisele „generaliste") și cele al căror spectru este foarte îngust (așa-numitele „specialiste"). De asemenea, putem lua în considerație faptul că unele populații imobilizează o parte a societății lor pentru funcțiuni „neproductive", ca de exemplu „soldați". Acest caz este strîns legat de polimorfismul social al insectelor.

În probleme mai complexe se poate, de asemenea, face uz de conceptele de stabilitate structurală și de ordine prin fluctuație; cu prețul unor simplificări drastice, aceste concepte pot fi aplicate chiar și în studiul evoluției umanității. De exemplu, să considerăm din acest punct de vedere problema evoluției urbane (vezi Allen, 1977). În termenii ecuației logistice (5.17), o regiune urbană este caracterizată de creșterea capacității sale, N, din cauza acumulării de funcții economice. Fie S_i^k funcția economică k în punctul i (fie acesta „orașul" i). Trebuie să înlocuim în acest caz ecuația (5.17) cu o ecuație de tipul

$$\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = KX_i\left(N + \sum_k R^k S_i^k - X_i\right) - \mathrm{d}X_i, \qquad (5.19)$$

în care R^k este un coeficient de proporționalitate. În orice caz S_i^k crește cu populația X_i într-o manieră complicată: S_i^k joacă un rol autocatalitic, dar eficacitatea acestei autocatalize depinde de *necesitatea* de produs k în punctul i

în legătură cu creşterea populaţiei şi *competiţia* altor unităţi de producţie rivale, localizate în alte puncte.

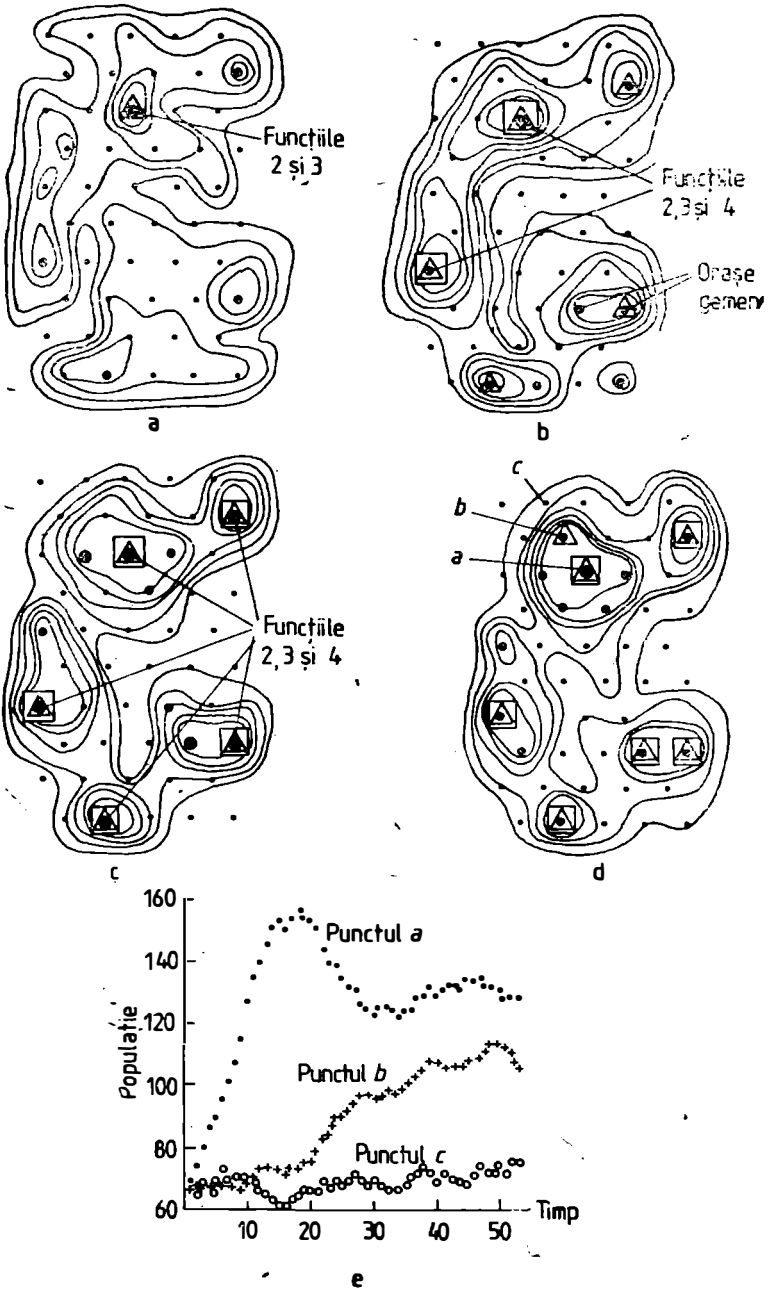
În acest model apariţia funcţiei economice este comparabilă cu o fluctuaţie. Apariţia acestei funcţii economice va distruge uniformitatea iniţială a distribuţiei populaţiei, generînd posibilităţi de locuri de muncă care concentrează populaţia într-un singur punct. Noile locuri de muncă vor canaliza cererea de locuri de muncă în punctele învecinate; apărînd într-o regiune deja urbanizată, ele pot fi distruse de competiţia economică din partea unor funcţii economice similare, dar mai bine dezvoltate sau situate; ele se pot, de asemenea, dezvolta în coexistenţă, sau în dauna uneia sau alteia dintre aceste funcţii.

Figura 5.17 ilustrează o „istorie" posibilă a urbanizării unei regiuni iniţial uniforme, în care patru funcţii economice încearcă să se dezvolte la fiecare punct într-o reţea de cincizeci de localităţi; diferitele încercări se succed într-o ordine temporală stochastică. Rezultatul final depinde într-o manieră complexă de interacţia dintre legile economice deterministe şi succesiunea probabilistică a fluctuaţiilor. Deşi detaliile oricărui caz particular de simulare depind de „istoria" exactă a regiunii, anumite proprietăţi medii ale structurii produse vor fi, în linii mari conservate. De exemplu, numărul de centre mari şi distanţa medie dintre ele sînt aproximativ aceleaşi pentru sisteme cu aceleaşi valori ale parametrilor, chiar dacă istoriile lor sînt diferite. Un astfel de model permite o estimare a consecinţelor îndepărtate pe care le au deciziile privind, de exemplu, transporturile, investiţiile şi aşa mai departe, deoarece efectele sînt trecute prin diferite bucle de interacţiune ale sistemului şi pot avea loc ajustări succesive ale diferiţilor agenţi. În general observăm că un astfel de

---

Fig. 5.17. O „istorie" posibilă a urbanizării unei regiuni iniţial uniforme, în care patru funcţii economice caută să se dezvolte în fiecare punct al unei reţele de cincizeci de localităţi; diferitele încercări se succed într-o ordine temporală stochastică. (a) Distribuţia populaţiei în momentul $t = 4$ pe o reţea de 50 puncte. La $t = 0$, fiecare are o populaţie de 67. (b) La $t = 12$ apare structura urbană fundamentală a regiunii avînd cinci centre cu dezvoltare rapidă. (c) La $t = 20$ structura s-a solidificat şi centrul cel mai mare prezintă „expansiunea urbană" a suburbiilor rezidenţiale. (d) La $t = 34$ dezvoltarea centrelor urbane este lentă „creşterea peste medie" se regăseşte în zone interurbane, ceea ce duce la o contraurbanizare. (e) Evoluţia populaţiilor punctelor *a*, *b*, şi *c* din planşa d în timpul simulării.

→


Funcțiile 2 și 3
a
Funcțiile 2, 3 și 4
Orașe gemene
b
Funcțiile 2, 3 și 4
c
c
b
a
d
160
140
120
100
80
60
Populație
Punctul a
Punctul b
Punctul c
10
20
30
40
50
Timp
e

model oferă o nouă bază pentru înțelegerea „structurii" care rezultă din acțiunile (alegerea) numeroșilor agenți ai unui sistem care au, cel puțin în parte, criterii de acțiune (funcții de utilitate) mutual dependente.

Remarci finale

Exemplele studiate în ultimul paragraf sînt destul de îndepărtate de sistemele simple ale mecanicii clasice și cuantice. Trebuie totuși observat că nu există limite pentru stabilitatea structurală. Fiecare sistem poate prezenta instabilități cînd se introduc perturbații convenabile. De aceea, istoria nu are sfîrșit. Ramon Margalef a descris într-o prezentare frumoasă ceea ce el numește „caracterul baroc al lumii naturale" (Margalef, 1976). El înțelege prin aceasta că ecosistemele conțin mult mai multe specii decît ar fi „necesar", dacă eficacitatea biologică ar fi singurul principiu de organizare. Această „supercreativitate" a naturii rezultă în mod natural din tipul de descriere sugerat aici, în care „mutațiile" și „inovațiile" apar stochastic și sînt integrate în sistem prin relațiile deterministe care prevalează în momentul respectiv. Astfel, în această perspectivă avem generarea constantă de „noi tipuri" și de „noi idei", care pot fi încorporate în structura sistemului, cauzînd evoluția sa continuă.

CAPITOLUL 6

FLUCTUAȚII DE NEECHILIBRU

Insuccesul legii numerelor mari

Unul dintre motivele pentru care mecanica cuantică a atras un interes așa de mare este cu certitudine introducerea unui element probabilistic în descrierea microcosmosului. Așa cum am arătat în capitolul 3, în mecanica cuantică mărimile fizice sînt reprezentate prin operatori care nu sînt în mod necesar comutativi. Acest fapt conduce la bine cunoscutele relații de incertitudine ale lui Heisenberg. Mulți au privit aceste relații ca o dovadă că la nivelul microscopic, la care se aplică mecanica cuantică, determinismul este violat : această afirmație are nevoie de clarificare.

După cum s-a arătat în capitolul 3, în paragraful privind modificarea timpului în mecanica cuantică, ecuația de bază a mecanicii cuantice, ecuația lui Schrödinger, este la fel de deterministă ca ecuațiile clasice ale mișcării. Nu există nici o relație de incertitudine care să implice timpul și energia, în sensul în care sînt valabile relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg. O dată ce funcția de undă în momentul inițial este cunoscută putem, conform mecanicii cuantice, să calculăm valoarea sa în orice moment din trecut sau din viitor. Totuși, este adevărat că mecanica cuantică introduce un element probabilistic fundamental în descrierea microcosmosului. Dar descrierea termodinamică, macroscopică, operează în general cu valori medii, iar elementele probabilistice introduse de mecanica cuantică nu joacă nici un rol. Este de aceea deosebit de interesant să observăm că, independent de relațiile de incertitudine, există sisteme *macroscopic* în care fluctuațiile și descrierea probabilistică joacă un rol esențial. Se poate aștepta aceasta în vecinătatea bifurcațiilor, unde sistemul trebuie să „aleagă" una dintre ramurile posibile

care apar în punctul de bifurcație. Acest element statistic va fi analizat în detaliu în capitolul de față, pentru a arăta că în vecinătatea bifurcațiilor *legea numerelor mari* eșuează cu totul. (Pentru o introducere în teoria relativității, vezi Feller, 1957.)

În general fluctuațiile joacă un rol minor în fizica macroscopică, apărînd numai ca mici corecții care pot fi neglijate dacă sistemul este suficient de mare. Dar în vecinătatea bifurcațiilor ele joacă un rol critic, deoarece acolo fluctuația controlează media. Acesta este chiar sensul conceptului de *ordine prin fluctuații*, introdus în capitolul 4.

Este interesant de notat că astfel se ajunge la aspecte neașteptate ale cineticii chimice. Cinetica chimică este un domeniu a cărui vîrstă este de aproximativ 100 ani. Ea a fost întotdeauna formulată în funcție de tipul de ecuații de viteză studiate în capitolele 4 și 5. Interpretarea lor fizică este destul de simplă. Mișcarea termică produce ciocnirea particulelor. Majoritatea acestor ciocniri sînt elastice: cu alte cuvinte ele modifică energia cinetică de translație (ca și energia de rotație și vibrație, dacă luăm în consderație molecule poliatomice), fără a afecta structura electronică. Cu toate acestea, o fracțiune a acestor ciocniri sînt *reactive* și dau naștere la specii chimice noi.

Pe baza acestui tablou fizic se poate aștepta ca numărul total de ciocniri între două specii de molecule, de exemplu X și Y, să fie proporțional cu concentrațiile lor; același lucru se poate afirma despre ciocnirile neelastice. Această idee a dominat dezvoltarea cineticii chimice încă de la începuturile sale. Dar cum poate o comportare haotică, ca cea descrisă de ciocniri ce au loc întîmplător, să dea naștere unei structuri coerente? Evident, trebuie luată în considerație o trăsătură nouă; adică faptul că, în vecinătatea instabilităților, distribuția particulelor reactive nu mai este întîmplătoare. Pînă recent, de această trăsătură nu s-a ținut seama în cinetica chimică; în următorii ani se așteaptă progrese în dezvoltarea ei.

Înainte de a ne referi la legea numerelor mari, să examinăm pe scurt ce se înțelege prin aceasta. Să considerăm, de exemplu, o distribuție de probabilitate de mare importanță în multe domenii ale științei și tehnologiei, *distribuția Poisson*. Să presupunem că avem o variabilă X care poate

lua valori întregi $X = 1, 2, 3 \ldots$. Conform cu distribuția Poisson, probabilitatea lui X este dată de

$$\text{pr}\,(X) = e^{\langle -X\rangle}\frac{\langle X\rangle X}{X!}. \tag{6.1}$$

Această lege este valabilă într-o varietate de situații, ca de exemplu distribuția apelurilor telefonice, durata de așteptare în restaurante, fluctuația particulelor dintr-un mediu de concentrație dată. În ecuația (6.1) $\langle X\rangle$ reprezintă valoarea medie a lui X.

O trăsătură importantă a distribuției Poisson este că $\langle X\rangle$ este singurul parametru care intervine în distribuție. Probabilitatea distribuției este în întregime determinată de această medie. Astfel stau lucrurile cu *distribuția gaussiană* (6.2) care conține în afară de media $\langle X\rangle$ și dispersia σ,

$$\text{pr}(X) \sim e^{-(X-\langle X\rangle)^2/\sigma}. \tag{6.2}$$

Din funcția de distribuție a probabilității se poate ușor obține „varianța" care dă dispersia în jurul mediei,

$$\langle \delta X^2\rangle = \langle (X - \langle X\rangle)^2\rangle. \tag{6.3}$$

Caracteristica distribuției Poisson este că dispersia este egală cu media

$$\langle \delta X^2\rangle = \langle X\rangle. \tag{6.4}$$

Să considerăm o situație în care X este o mărime extensivă, proporțională cu numărul de particule N (într-un volum dat) sau cu volumul V. Atunci obținem pentru fluctuațiile *relative* cunoscuta lege a rădăcinii pătrate,

$$\frac{\sqrt{\langle \delta X^2\rangle}}{\langle X\rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle X\rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ sau } \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{6.5}$$

Ordinul de mărime al fluctuației relative este invers proporțional cu rădăcina pătrată a mediei. De aceea pentru variabile extensive de ordinul N obținem relative deviații de ordinul $N^{-1/2}$. Aceasta este trăsătura caracteristică a legii numerelor mari. Prin urmare, în sisteme mari putem neglija fluctuațiile și putem folosi descrierea macroscopică.

Pentru alte distribuții de probabilitate abaterea medie pătratică nu mai este egală cu media, ca în ecuația (6.4). Dar ori de cîte ori legea numerelor mari se aplică, ordinul

de mărime al abaterii medii pătratice este încă acelaşi şi avem

$$\frac{\langle \delta X^2 \rangle}{V} \sim \text{finit, pentru } V \to \infty. \qquad (6.6)$$

Putem de asemenea introduce în ecuaţia (6.2) o variabilă x, care este „intensivă", adică nu creşte o dată cu dimensiunea sistemului (ca de exemplu presiunea, concentraţia sau temperatura). Pentru o astfel de variabilă intensivă, dacă se ia în considerare ecuaţia (6.6), distribuţia gaussiană devine

$$\mathrm{pr}(x) \sim e^{-V(x-\langle x \rangle)^2/\sigma}. \qquad (6.7)$$

Această relaţie arată că deviaţia cea mai probabilă a unei variabile intensive de la medie va fi de ordinul lui $V^{-1/2}$ şi va deveni de aceea mică cînd sistemul este mare. Invers, fluctuaţiile mari ale variabilelor intensive apar numai în sisteme mici.

Aceste remarci vor fi ilustrate de exemple ce vor fi considerate mai tîrziu. Acum vom vedea cum natura găseşte întotdeauna în vecinătatea unui punct de bifurcaţie o cale înţeleaptă de evitare a consecinţelor legii numerelor mari printr-un proces potrivit de nucleaţie.

Jocuri chimice

Pentru a integra fluctuaţiile trebuie să părăsim nivelul macroscopic. Nu se pune însă problema să ne îndreptăm spre mecanica clasică sau cuantică. Pe această cale, fiecare reacţie chimică ar deveni o problemă complicată, cu mai multe corpuri. De aceea este util să considerăm un nivel intermediar, întrucîtva de acelaşi tip cu acela considerat în capitolul 1, în discutarea problemei traseului întîmplător.

Ideea de bază este aceea a existenţei unei probabilităţi de tranziţie pe unitate de timp. Să considerăm din nou probabilitatea $W(k, t)$ de a găsi o particulă browniană în poziţia k, la momentul t. Să introducem probabilitatea de tranziţie ω_{lk}, care ne dă posibilitatea (pe unitatea de timp) unei tranziţii între două „stări" k şi l. Putem atunci exprima dependenţa de timp a lui $W(k, t)$ cu ajutorul competiţiei între termenii de „*cîştig*", provenind din tran-

ziția $l \to k$, și termenii de *pierdere*, provenind din tranziția $k \to l$. Obținem astfel ecuația fundamentală

$$\frac{dW(k,t)}{dt} = \sum_{l \neq k} [\omega_{lk} W(l, t) - \omega_{kl} W(k, t)]. \qquad (6.8)$$

În cazul mișcării browniene, k ar corespunde poziției particulei în plan, iar ω_{kl} ar fi zero numai dacă l diferă de k cu o unitate. Dar ecuația (6.8) este mult mai generală. Este de fapt ecuația fundamentală pentru procesele Markov, care joacă un rol important în teoria modernă a probabiităților (vezi Barucha-Reid, 1960).

Ol trăsătură caracteristică a proceselor Markov este că probabilitățile de tranziție ω_{lk} implică numai stările k și l. Probabilitatea de tranziție $k \to l$ nu depinde de ce stări ale sistemului au fost implicate înaintea ocupării stării k. În acest sens, sistemul nu are memorie. Procesele Markov au fost utilizate pentru descrierea multor situații fizice și pot, de asemenea, fi utilizate în modelarea reacțiilor chimice. De exemplu, să considerăm un lanț simplu de reacții monomoleculare,

$$A \underset{k_{12}}{\overset{k_{21}}{\rightleftharpoons}} X \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} E. \qquad (6.9)$$

Ecuațiile cinetice macroscopice sînt de tipul introdus în capitolele 4 și 5 (aici scriem constantele cinetice),

$$\frac{dX}{dt} = (k_{12}A + k_{32}E) - (k_{21} + k_{23})X. \qquad (6.10)$$

Presupunem, ca și înainte, că se dau concentrațiile lui A și E. Starea staționară corespunzătoare ecuației (6.10) este

$$X_0 = \frac{k_{12}A + k_{32}E}{k_{21} + k_{23}}. \qquad (6.11)$$

În această descriere macroscopică standard, fluctuațiile sînt neglijate. Pentru a studia efectul lor se introduce distribuția de probabilitate $W(A, X, E, t)$ și se aplică expresia generală (6.8). Rezultatul este

$$\frac{dW(A, X, E, t)}{dt} = k_{12}(A + 1)\, W\,(A + 1, X - 1, E, t) -$$
$$- k_{12}A\, W(A, X, E, t) +$$
$$+ \text{termeni similari care includ } k_{21},\ k_{23},\ k_{32}. \qquad (6.12)$$

Primul termen reprezintă un *cîştig*. El corespunde unei tranziţii de la starea în care numărul de particule A a fost $A + 1$ şi numărul de particule X a fost $X - 1$ către starea A, X, prin descompunerea unei particule A cu viteza k_{12}. Al doilea termen reprezintă, din contra o *pierdere*. Starea a corespuns iniţial populaţiei A, X, E, dar particula A s-a descompus şi obţinem noua stare $A - 1$, $X + 1$. Toţi ceilalţi termeni au semnificaţie asemănătoare.

Această ecuaţie poate fi rezolvată atît pentru stări de echilibru, cît şi de neechilibru. Rezultatul este o distribuţie Poisson, expresia macroscopică (6.11) reprezentînd media lui X.

Acest fapt este satisfăcător şi pare aşa de natural, încît o vreme am crezut că rezultatul poate fi extins la toate reacţiile chimice, indiferent de mecanismul lor. Dar atunci a apărut un nou element. Dacă considerăm reacţii chimice mai generale, probabilităţile de tranziţie corespunzătoare devin *neliniare*. De exemplu, utilizînd aceeaşi argumentaţie ca şi înainte, probabilitatea corespunzătoare tranziţiei $A + X \rightarrow 2X$ este proporţională cu $(A + 1)(X - 1)$, adică cu produsul dintre numărul de particule A şi X înainte de ciocnirea inelastică. Astfel ecuaţiile Markov corespunzătoare devin, de asemenea, *neliniare*. Se poate afirma că neliniaritatea este o caracteristică distinctă a jocurilor chimice, în contrast cu comportarea liniară a salturilor întîmplătoare, pentru care probabilităţile de tranziţie sînt constante. Spre surprinderea noastră această nouă trăsătură conduce la *abateri* de la distribuţia Poisson. Acest rezultat neaşteptat a fost dovedit de Gregoire Nicolis şi de mine (1971; vezi de asemenea Nicolis şi Prigogine, 1977) şi a stîrnit mult interes. Aceste abateri sînt foarte importante din punctul de vedere al validităţii teoriei cinetice, macroscopice. Vom vedea că *ecuaţiile chimice macroscopice sînt valabile numai cînd abaterile de la distribuţia Poisson pot fi neglijate.*

De exemplu să presupunem că ne ocupăm de reacţia chimică $2X \rightarrow E$ cu constanta de viteză k. Pornind de la ecuaţia Markov (6.8), putem deduce variaţia în timp a concentraţiei medii a lui X. Se ajunge, nu în mod neaşteptat, la

$$\frac{<\mathrm{d}X>}{\mathrm{d}t} = -k\langle X(X-1)\rangle. \qquad (6.13)$$

Într-adevăr, trebuie să alegem două molecule succesive dintre moleculele X prezente. Observați că

$$-\langle X(X-1)\rangle = -\langle X\rangle^2 - (\langle \delta X^2\rangle - \langle X\rangle), \quad (6.14)$$

unde am utilizat identitatea $\langle \delta X^2\rangle = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2$. Al doilea termen ar trebui să se anuleze pentru o distribuție Poisson, conform cu ecuația (6.4), deci comportarea ar fi guvernată de ecuația chimică macroscopică.

Acest rezultat este foarte general. Observăm că abaterile de la distribuția Poisson joacă un rol esențial în tranziția de la nivel microscopic la nivel macroscopic. Putem, foarte normal, neglija abaterile. De exemplu, în expresia (6.13) primul termen trebuie să aibă același ordin de mărime cu $\langle X\rangle$, cu alte cuvinte el trebuie să fie proporțional cu volumul. Atunci cel de al doilea termen este independent de volum. De aceea, la limita volumelor mari, el poate fi neglijat. Dacă însă abaterea de la comportarea Poisson devin proporțională nu cu volumul însuși, așa cum prezice legea numerelor mari, ci cu puteri superioare ale volumului, atunci întreaga descriere chimică macroscopică nu mai este valabilă.

Este interesant să observăm că, într-un anume sens, cinetica chimică este în mare măsură o teorie a *cîmpului mediu*, ca și alte multe teorii ale fizicii și chimiei clasice, ca de exemplu teoria ecuației de stare (teoria Van der Waals), teoria magnetismului (cîmpul Weiss) etc. În fizica clasică au mai fost cazuri în care teorii ale cîmpului mediu au condus la rezultante valabile peste tot exceptînd vecinătatea tranzițiilor de fază. Teoria inițială, printre alții, de Leo Kadanoff, Jack Swift și Kenneth Wilson se bazează pe ideea ingenioasă de a studia fluctuațiile la distanță lungă care apar în vecinătatea punctelor critice ale tranzițiilor de fază (vezi Stanley, 1971). Scala fluctuațiilor devine atît de largă, încît detaliile moleculare nu mai contează. În cazul de față situația este destul de asemănătoare.

Ne-am aștepta să găsim condițiile care asigură existența tranzițiilor de fază de *nechilibru* pentru sisteme macroscopice impunînd invarianța scării de lungime asupra ecuației principale și adoptînd limita termodinamică (adică limita la care numărul de particule și volumul tind la infinit, dar densitatea rămîne finită). Din aceste condiții ar trebui să reușim de asemenea să evaluăm explicit modul în care varianța fluctuațiilor se comportă în vecinătatea

tranziției. Pentru sisteme de neechilibru, acest program a fost dezvoltat pînă acum pentru un model simplu de ecuație principală, anume pentru ecuația Fokker-Planck (Dewel, Walgraef și Borckmans, 1977). Studiile continuă.

Să considerăm acum în detaliu un exemplu simplu în care legea numerelor mari este violată.

Tranziții de fază de neechilibru

Friedrich Schlögl a studiat următoarea secvență chimică (vezi Schlögl, 1971, 1972; Nicolis și Prigogine, 1978):

$$A + 2X \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3X,$$

$$X \underset{k_4}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B. \tag{6.15}$$

Urmînd procedeul nostru obișnuit, putem obține ușor ecuația cinetică, macroscopică,

$$\frac{dX}{dt} = -k_2X^3 + k_1AX^2 - k_3X + k_4B. \tag{6.16}$$

Modificări de scară adecvate și introducerea notațiilor

$$\frac{X}{A} = 1 + X,$$

$$\frac{B}{A} = 1 + \delta', \tag{6.17}$$

$$k_3 = 3 + \delta,$$

reduc ecuația (6.16) la

$$\frac{dx}{dt} = -X^3 - \delta X + (\delta' - \delta). \tag{6.18}$$

Starea staționară este dată de ecuația algebrică de ordinul al treilea,

$$x^3 + \delta x = \delta' - \delta. \tag{6.19}$$

Este interesant de observat că această ecuație de ordinul al treilea este izomorfă cu una familiară în tranzițiile de fază de echilibru, descrise de teoria lui Van der Waals. Cînd urmărim evoluția sistemului în lungul liniei $\delta = \delta'$ (vezi fig. 6.1) observăm că ecuația (6.19) are numai o

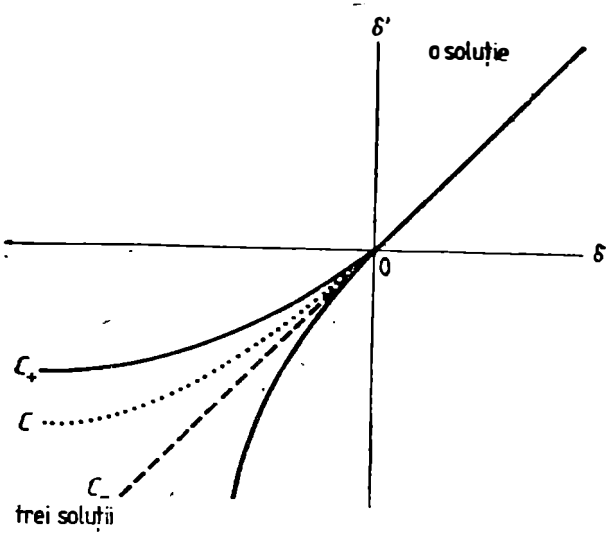


Fig. 6.1. Comportarea soluțiilor ecuației (6.19) în funcție de parametrii δ și δ'; C reprezintă linia de coexistență a unor stări staționare multiple.

rădăcină $x = 0$, pentru δ pozitiv, și trei rădăcini, $x = 0$; $x_{\pm} = \pm\sqrt{-\delta}$, pentru δ negativ (amintiți-vă că x, fiind o concentrație, trebuie să fie o mărime reală). Acest model este suficient de simplu pentru a obține abaterea medie pătratică exactă (vezi Nicolis și Turner, 1977 a și b). Cînd δ tinde către zero obținem

$$\frac{<\delta X^2>}{V} \sim \frac{1}{\delta}. \tag{6.20}$$

Ambele aceste mărimi tind către infinit, cînd δ tinde către zero, indicînd violarea legii numerelor mari în sensul definit de ecuația (6.6). Această violare devine evidentă, în mod special, în punctele în care sistemul poate sări de la rădăcina x_+ la rădăcina x_-, tocmai ca în tranziția de fază obișnuită în care o fază lichidă devine fază de vapori. În acest punct varianța este de ordinul lui V^2, adică

$$\frac{<\delta X^2>}{V^2} \sim \text{finit, cînd } V \to \infty. \tag{6.21}$$

Cu alte cuvinte, în vecinătatea tranzițiilor de fază de neechilibru nu mai există o descriere macroscopică con-

sistentă. Fluctuațiile sînt la fel de importante cu valorile medii.

Se poate arăta că în regiunea stării staționare multiple funcția de probabilitate $P(x)$ suferă ea însăși o schimbare extremă la limita $V \to \infty$. Pentru orice V finit, $P(x)$ devine o distribuție cu două maxime centrate pe stările macroscopice stabile x_+ și x_-. Pentru $V \to \infty$ fiecare dintre cele două maxime se reduc la o funcție delta (Nicolis și Turner, 1977 a și b). De aceea se obține o probabilitate staționară de forma

$$P(x) = C_+ \delta(x - x_+) + C_- \delta(x - x_-), \qquad (6.22)$$

în care x este variabila intensivă care depinde de X, $x = X/V$. Suma ponderilor C_+ și C_- este unitară; ele se determină explicit din ecuația principală. Atît $\delta(x - x_\pm)$ cît și $\delta(x - x_-)$ satisfac independent ecuația principală pentru $V \to \infty$. Pe de altă parte, „amestecul" lor (ecuația (6.22)) dă limita termodinamică a distribuției de probabilitate pentru starea staționară, limită evaluată mai întîi pentru sisteme de dimensiune finită. Analogia cu tranzițiile de fază de echilibru de tipul modelului Ising este izbitoare: dacă x_+ și x_- ar fi valorile magnetizării totale, atunci ecuația (6.22) ar descrie un magnet Ising în stare de magnetizare nulă (de echilibru). Pe de altă parte, „stările pure" $\delta(x - x_+)$ și $\delta(x - x_-)$ ar descrie două stări magnetizate menținute pentru durate arbitrar de lungi, dacă se aplică condiții la limită adecvate pe suprafața sistemului.

Concluzia nu este atît de surprinzătoare cum ar părea la prima vedere. Într-un sens, însuși conceptul de valori macroscopice și pierde sensul. Valorile macroscopice sînt, în general identificate cu valorile „cele mai probabile", care devin identice cu valorile medii, dacă pot fi neglijate fluctuațiile. În cazul nostru însă, avem în vecinătatea tranziției de fază două valori „cele mai probabile", nici una dintre ele corespunzătoare valorii medii, iar fluctuațiile între aceste două valori „macroscopice" devin foarte importante.

Fluctuațiile critice în sisteme de neechilibru

În tranziții de fază de echilibru fluctuațiile în vecinătatea punctului critic nu numai că au o amplitudine mare, dar și se extind pe *distanțe mari*. Harvé Lemarchand și

Grégoire Nicolis (1976) au investigat aceeași problemă pentru tranziții de fază de neechilibru. Pentru a facilita calculele, ei au considerat o succesiune de cutii. În fiecare cutie are loc reacția de tipul brusselator (reacția (4.57)). În plus, există difuzie între cutii adiacente. Ei au calculat corelația dintre numerele de ocupare ale lui X în două cutii diferite. Ne-am aștepta ca ciocnirile chimice inelastice, împreună cu difuzia să conducă la o comportare haotică. Dar nu se întîmplă astfel. Figurile 6.2 și 6.3 prezintă funcția de corelație pentru sisteme aflate sub starea critică și în vecinătatea ei. Se poate vedea clar că în apropierea punc-

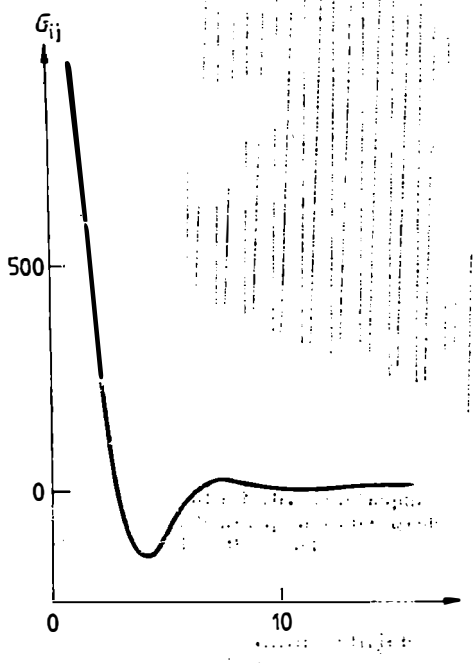


Fig. 6.2. Funcția de corelație G_{ij} a cutiei i cu cutia j în funcție de distanța de la i la j. Cutiile sînt comandate de ecuația Brusselator cu $A = 2$, $B = 3$ și $D_1/D_0 = 1/4$ cu legături între ele așa cum se menționează în text. Pentru aceste valori ale parametrilor, sistemul se află sub punctul critic de formare a unei structuri disipative spațiale.

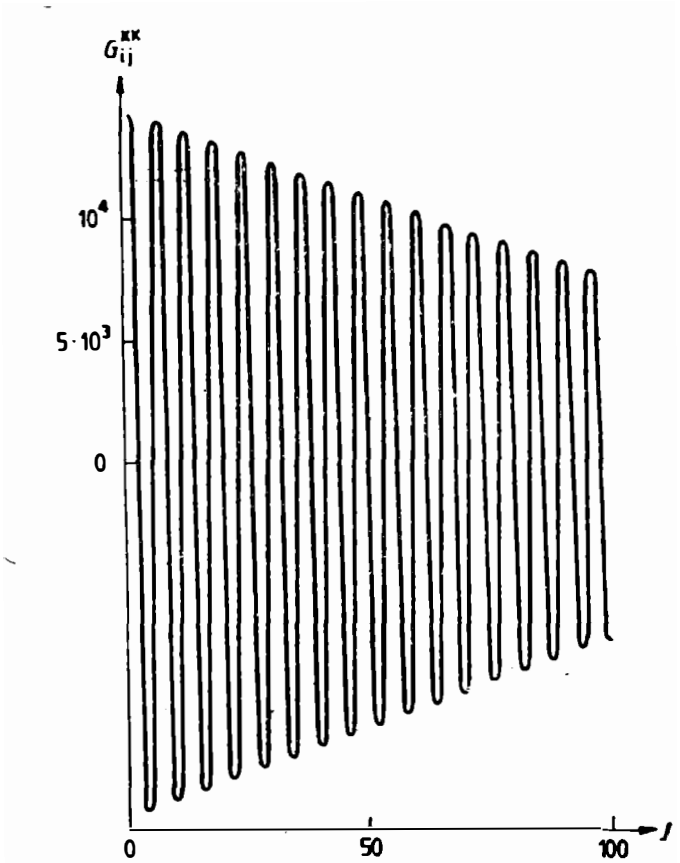


Fig. 6.3. Comportarea critică a funcției de corelație spațiale pentru aceleași valori ale parametrilor ca cele din figura 6.2, dar cu $B = 4$.

tului critic corelațiile chimice sînt de distanță lungă. Sistemul acționează ca un *tot*, în ciuda caracterului de distanță scurtă al interacțiunilor chimice. Haosul dă naștere la ordine.

Care este rolul numărului de particule în acest proces? Aceasta este o întrebare esențială la care ne vom referi în paragraful următor folosind exemplul oscilațiilor chimice.

Oscilațiile și violarea simetriei timpului

Considerațiile precedente pot fi, de asemenea, aplicate la problema reacțiilor chimice oscilante. Din punct de vedere molecular existența oscilațiilor este foarte neașteptată.

S-ar putea crede mai întîi că ar fi mai ușor de obținut un proces coerent, oscilant, cu puține particule, de exemplu 50, decît cu multe particule, de exemplu 10^{23} (numărul lui Avogadro), cîte sînt în general implicate în experimentele macroscopice. Dar experimente pe calculator arată că fenomenele se produc exact pe dos. Numai la limita $N \to \infty$ a numărului de particule tindem spre ordinea temporală, „de distanță lungă".

Pentru înțelegerea, cel puțin calitativă, a acestui fenomen să considerăm analogia cu tranzițiile de fază. Dacă răcim o substanță paramagnetică la o temperatură numită temperatură Curie, sistemul suferă o modificare de comportare și devine feromagnetic. Deasupra punctului Curie, toate direcțiile joacă același rol; sub acest punct, există o direcție privilegiată, corespunzătoare direcției de magnetizare.

Nici un element din ecuația macroscopică nu determină care va fi direcția de magnetizare. În principiu toate direcțiile sînt egal probabile. Dacă feromagnetul ar conține un număr *finit* de particule, această direcție privilegiată nu s-ar menține în timp. Ea s-ar roti. Într-un sistem infinit însă, nici o fluctuație nu poate deplasa direcția feromagnetului. Ordinea la distanța lungă este stabilită o dată pentru totdeauna.

Situația este foarte asemănătoare în reacții chimice oscilante. Se poate arăta că, atunci cînd sistemul comută la un ciclu limită, distribuția de probabilitate staționară suferă, de asemenea, o modificare structurală: ea trece de la o diagramă cu un singur maxim, la o suprafață cu crater centrat, la ciclul limită. Conform cu ecuația (6.22), craterul se ascute o dată cu creșterea lui V și la limita $V \to \infty$ devine singular. În plus, apare o familie de soluții *dependente de timp* ale ecuației principale. Pentru orice V finit, aceste soluții conduc la oscilații amortizate astfel încît singura soluție de durată îndelungată rămîne cea pentru starea staționară. Intuitiv, aceasta înseamnă că *faza* mișcării în ciclul limită, care joacă același rol cu al direcției de magnetizare, este determinată de condițiile

inițiale. Dacă sistemul este finit, fluctuațiile vor deveni progresiv preponderente și vor distruge coerența de fază.

Pe de altă parte, simularea pe calculator sugerează faptul că pe măsură ce V crește, modurile dependente de timp sînt tot mai puțin amortizate. Ne putem de aceea aștepta ca la limita $V \to \infty$ să obținem o întreagă familie de soluții dependente de timp ale ecuației principale, soluții ce se rotesc de-a lungul ciclului limită (Nicolis și Malek-Mansour, 1978). Reluînd tabloul nostru intuitiv, aceasta înseamnă că într-un sistem infinit coerența de fază poate fi menținută pentru durate arbitrar de lungi, tot așa cum o magnetizare inițială privilegiată poate fi păstrată într-un feromagnet. De aceea, în acest sens, apariția unei reacții periodice este un *proces cu violarea simetriei timpului*, exact cum feromagnetismul este un proces cu violarea simetriei spațiale.

Aceleași observații sînt valabile și pentru structuri disipative, independente de timp, dar dependente de spațiu. Cu alte cuvinte, numai dacă ecuațiile chimice sînt exact valabile (adică la limita numerelor mari, cînd legea numerelor mari este aplicabilă și putem avea structuri de neechilibru coerente).

Un element suplimentar al condiției îndepărtate de echilibru, utilizată în capitolul 4, este dimensiunea sistemului. Dacă viața este într-adevăr asociată cu structuri coerente — și toate datele sprijină acest punct de vedere — ea trebuie să fie un *fenomen macroscopic*, bazat pe interacțiunea dintre un număr mare de grade de libertate. Este adevărat că unele molecule, ca de exemplu acizii nucleici, joacă un rol dominant, dar ele pot fi generate într-un mediu coerent cuprinzînd un număr mare de grade de libertate.

Limitele complexității

Metodele schițate în acest capitol pot fi aplicate în multe situații. Una dintre trăsăturile interesante ale acestei abordări este că ea arată că legile fluctuației sînt puternic dependente de scara fenomenului. Situația devine cu totul asemănătoare cu cea din teoria clasică a nucleației unei picături de lichid într-o atmosferă de vapori suprasaturați. O picătură mai mică decît mărimea critică (numită mă-

rimea unui „embrion") este instabilă, pe cînd dacă este mai mare decît această dimensiune, ea creşte şi transformă vaporii în lichid (fig. 6.4.)

Un astfel de efect de nucleaţie apare, de asemenea, în formarea unei structuri arbitrare disipative (vezi Nicolis şi Prigogine, 1977). Putem scrie o ecuaţie principală de tipul

$$\frac{\partial P_{\Delta V}}{\partial t} = \text{efecte chimice în } \Delta V + \\ + \text{difuzie cu mediul înconjurător,} \qquad (6.23)$$

care ia în consideraţie *atît* efectul reacţiei chimice din volumul ΔV, *cît* şi migraţia particulelor prin schimb cu mediul exterior. Forma acestei ecuaţii este foarte simplă. Cînd se calculează media $<X^2>$ în volumul ΔV, din ecuaţia (6.2) se obţine suma a doi termeni, reprezentată schematic astfel:

$$\frac{\mathrm{d}\langle X^2\rangle_{\Delta V}}{\mathrm{d}t} = \text{efecte chimice în } \Delta V - \\ -2\mathfrak{D}[\langle \delta X^2\rangle_{\Delta V} - \langle X\rangle_{\Delta V}]. \qquad (6.24)$$

Primul termen reprezintă efectul fenomenelor chimice din interiorul lui ΔV. Al doilea este datorat schimbului cu mediul înconjurător. Coeficientul $\mathfrak{D}$ creşte o dată cu creşterea raportului suprafaţă/volum. Este interesant de observat că cel de al doilea termen conţine diferenţa exactă dintre

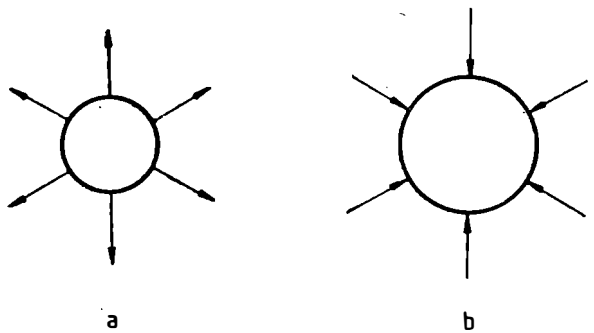


Fig. 6.4. Nucleaţia unei picături de lichid în vapori suprasaturaţi: (a) o picătură mai mică decît dimensiunea critică; (b) o picătură mai mare decît dimensiunea critică.

fluctuația medie pătratică și medie. Pentru sisteme suficient de mici, aceasta va fi contribuția dominantă și distribuția va deveni atunci de tipul Poisson, conform cu ecuația (6.4). Cu alte cuvinte, lumea exterioară acționează întotdeauna ca un cîmp mediu ce tinde să *amortizeze* fluctuațiile prin intermediul interacțiunilor care au loc pe frontierele regiunii fluctuante. Acest rezultat este foarte general. Pentru fluctuații la scară redusă, efectele la frontieră devin dominante, iar fluctuațiile neglijabile. Între aceste cazuri limită se situează dimensiunea reală a nucleației.

Acest rezultat este interesant pentru o problemă generală, îndelung discutată de ecologiști: problema *limitelor complexității* (May, 1974).

Să revenim pentru moment la analiza stabilității liniare, dezvoltată în capitolul 4. Aceasta conduce la o ecuație de dispersie. Gradul acestei ecuații este egal cu numărul de specii care interacționează. De aceea, într-un mediu complex, ca de exemplu pădurea tropicală sau civilizația modernă, gradul unei astfel de ecuații poate fi într-adevăr foarte ridicat. În consecință, șansele de a avea cel puțin o rădăcină pozitivă, care să conducă la instabilitate, cresc. Atunci cum este posibilă existența sistemelor complexe? Cred că teoria rezumată aici sugerează începutul unui răspuns. Coeficientul din ecuația (6.24) măsoară gradul de cuplare a sistemului cu mediul înconjurător. Ne putem aștepta ca în sisteme foarte complexe, în sensul că există multe specii sau componente care interacționează, acest coeficient să fie mare și tot așa va fi mărimea fluctuației, care poate declanșa instabilitatea. De aceea ajungem la concluzia că un sistem suficient de complex se află în general într-o stare *metastabilă*. Valoarea pragului depinde atît de parametrii sistemului, cît și de condițiile externe. Limitele complexității nu reprezintă o problemă cu o singură latură. Este interesant de menționat că, în simulări numerice recente ale nucleației, a fost implementat acest rol al comunicației (de exemplu prin difuzie în nucleație).

Efectul zgomotului mediului înconjurător

Ne-am ocupat pînă acum de dinamica *fluctuațiilor interne*. Am văzut că aceste fluctuații, care sînt generate spontan de sistemul însuși, tind să fie mici, exceptînd

situaţiile în care sistemul se află în vecinătatea unei bifurcaţii sau în regiunea de coexistenţă a unor stări simultan stabile.

Pe de altă parte, parametrii unui sistem macroscopic — incluzînd majoritatea parametrilor bifurcaţiei — sînt mărimi controlate din exterior şi de aceea sînt de asemenea supuse la fluctuaţii. În multe cazuri mediul înconjurător al sistemului fluctuează violent. De aceea ne putem aştepta ca astfel de fluctuaţii, care sînt percepute de sistem ca un „zgomot extern", să afecteze puternic comportarea sa. Acest punct de vedere a fost stabilit recent atît teoretic (Horsthemke şi Malek—Mansour, 1976; Arnold, Horsthemke şi Lefever, 1978; Nicolis şi Benrubi, 1976), cît şi experimental (Kawakubo, Kabashima şi Tsuchiya, 1978). Se pare că fluctuaţiile mediului pot afecta *bifurcaţia* şi — mai spectaculos — *pot genera noi tranziţii de neechilibru*, care nu sînt previzibile prin legile fenomenologice ale evoluţiei.

Abordarea tradiţională a fluctuaţiilor mediului îşi are originea în analiza de către Paul Langevin a problemei mişcării browniene. În acest punct de vedere, funcţia de viteză (de exemplu $v(x)$), care descrie evoluţia macroscopică a unei mărimi observabile (de exemplu x) dă numai o parte din viteza instantanee de variaţie a lui x. Din cauza fluctuaţiilor mediului înconjurător sistemul se află sub influenţa unei forţe statistice $F(x, t)$. Astfel, considerînd x o mărime fluctuantă, putem scrie

$$\frac{dx}{dt} = v(x) + F(x, t). \tag{6.25}$$

Dacă, aşa cum se întîmplă în cazul mişcării browniene, **F** reflectă efectul interacţiunilor intermoleculare, valorile ei succesive trebuie să fie necorelate atît în timp, cît şi în spaţiu. Din această cauză varianţa fluctuaţiilor obţinute concordă cu teorema limitei centrale. Pe de altă parte, într-un mediu de neechilibru, fluctuaţiile pot modifica considerabil comportarea macroscopică a sistemului. Se pare că pentru ca o astfel comportare să fie posibilă, zgomotul extern trebuie să acţioneze *multiplicativ* mai curînd decît aditiv; cu alte cuvinte el este cuplat cu o funcţie de variabila de stare x, care se anulează dacă x însuşi se anulează.

Pentru a ilustra acest punct de vedere să considerăm un model Schlögl modificat (vezi ecuaţia (6.15)),

$$\begin{aligned} A + 2X &\leftrightarrows 3X, \\ B + 2X &\to C, \\ X &\to D. \end{aligned} \tag{6.26}$$

Punem toate constantele de viteză egale cu unitatea şi

$$\gamma = A - 2B. \tag{6.27}$$

Ecuaţia fenomenologică este

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -x^3 + \gamma x^2 - x. \tag{6.28}$$

Dacă $\gamma = 2$, se obţin atît o soluţie de stare staţionară stabilă, cît şi una instabilă, aşa cum se vede în figura 6.5. În plus, $x = 0$ este întotdeauna o soluţie stabilă sub influenţa unor perturbaţii infinitezimale.

Să considerăm acum că γ este o variabilă aleatorie. Cea mai simplă presupunere este că ea corespunde unui *zgomot gaussian alb*, ca în problemele de mişcare browniană. Introducem deci

$$\begin{aligned} \langle \gamma \rangle &= P, \\ \langle \gamma^2 \rangle &= \sigma^2. \end{aligned} \tag{6.29}$$

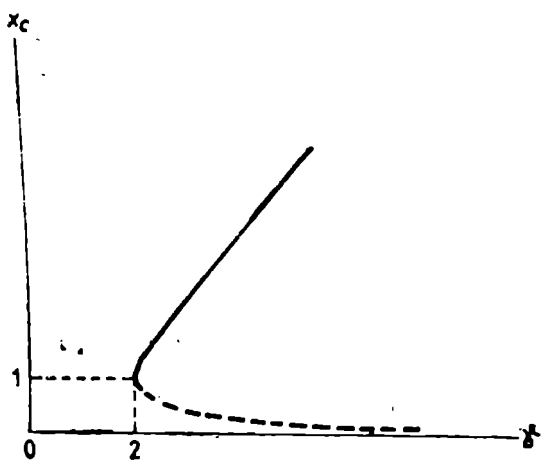


Fig. 6.5. Soluţiile staţionare X_0 ale ecuaţiei (6.28) în funcţie de γ: curba plină indică soluţia stabilă, iar curba punctată soluţia instabilă.

În loc de a scrie ecuația (6.28), scriem acum o *ecuație diferențială stochastică* (Arnold, 1973), care reprezintă o generalizare convenabilă a ecuației lui Langevin (6.25), fără însă a avea ambiguitățile inerente în formularea uzuală a acesteia din urmă. Această ecuație cuplează zgomotul cu puterea a doua a variabilei de stare, x^2. Ea poate fi legată de o ecuație principală de tipul Fokker —Planck, din care se poate calcula distribuția staționară de probabilitate. Rezultatul este că în această distribuție punctul de tranziție $\gamma = 2$ al descrierii fenomenologice dispare: procesul atinge cu certitudine zero și rămîne ulterior acolo.

În lucrările experimentale asupra efectelor zgomotului, menționate la începutul acestui paragraf (Kawakubo, Kabashima și Tsuchiya, 1978) aranjamentul este foarte asemănător cu cel exprimat în ecuația (6.28), cu excepția faptului că zgomotul este cuplat cu un termen liniar și că ecuația (6.28) include un termen de intrare constant. Rezultă că pentru valori mici ale varianței σ^2, sistemul (un circuit oscilator parametric) prezintă o comportare cu ciclu limită. Dacă însă varianța depășește pragul, comportarea oscilatorie dispare și sistemul atinge un regim de stare staționară.

Concluzii

Am schițat elementele principale ale fizicii devenirii. Au fost comunicate mai multe rezultate neașteptate, care au lărgit domeniul termodinamicii. Așa cum s-a menționat, termodinamica clasică era asociată cu uitarea condițiilor inițiale și cu distrugerea structurilor. Cu toate acestea, am văzut că există o altă regiune *macroscopică* în care structurile pot apărea spontan, rămînînd în cadrul termodinamicii.

Rolul determinismului în fizica macroscopică trebuie reevaluat. În vecinătatea instabilităților există fluctuații mari, care conduc la violarea legilor obișnuite ale teoriei probabilității. A rezultat o nouă imagine a cineticii chimice. Ca o consecință a acestor noi evoluții, cintica chimică clasică apare ca o teorie a *cîmpului mediu*, dar pentru descrierea apariției structurilor coerente, a formării ordinii din haos, trebuie să introducem o descriere nouă, mai

rafinată a secvențelor temporale, care conduc la evoluția sistemului în timp. Dar stabilizarea structurilor disipative necesită un număr mare de grade de libertate. Pentru acest motiv descrierea deterministă prevalează între bifurcațiile succesive.

Atît fizica existenței, cît și fizica devenirii au căpătat dimensiuni noi în ultimii ani. Există oare o modalitate de a unifica cele două puncte de vedere? La urma urmelor trăim într-o lume unică, ale cărei aspecte, oricît de diverse ar putea părea la prima vedere, trebuie să fie legate. Acesta este subiectul părții a III-a.

PARTEA a III-a

PUNTEA DINTRE EXISTENȚĂ ȘI DEVENIRE

CAPITOLUL 7

TEORIA CINETICĂ

Introducere

Relația dintre cele două domenii fundamentale ale fizicii teoretice — dinamica și termodinamica — este poate problema cea mai incitantă ce urmează a fi tratată în această carte. Această problemă a fost subiect de discuție încă de la formularea termodinamicii, cu o sută cincizeci de ani în urmă, și s-au scris despre ea mii de articole. Relația menționată implică sensul noțiunii de timp și este de aceea de o importanță crucială. Nu ne putem aștepta la o soluție facilă a problemei, deoarece, dacă ar fi fost posibil, problema ar fi fost rezolvată de mult. Voi da argumente calitative pentru a justifica convingerea mea că am găsit acum o cale de a evita ceea ce cu mult timp în urmă păreau obstacole insurmontabile. Deoarece aici nu se vor da „dovezi", cititorul interesat trebuie să consulte o monografie în pregătire asupra acestui subiect (Prigogine, sub tipar)*.

Voi începe cu teoria cinetică și în special cu teorema H, a lui Boltzmann, care trebuie considerată o piatră de hotar pe drumul înțelegerii sensului microscopic al entropiei (pentru o prezentare a teoriei cinetice clasice, vezi Chapman și Cowling, 1970).

De ce legea a doua l-a fascinat pe Boltzmann? Ce l-a atras într-o asemenea măsură încît să-și dedice aproape întreaga carieră înțelegerii și interpretării ei? În *Populäre Schriften* (1905) el scria: „Dacă m-ar întreba cineva ce nume ar trebui să-i dăm acestui secol, aș răspunde fără ezitare că acest secol este secolul lui Darwin". Boltzmann era profund atras de ideea evoluției și ambiția lui a fost să devină „Darwin-ul" evoluției materiei.

* Mai multe detalii pot fi găsite în anexele la această carte.

Abordarea lui Boltzmann a avut un succes uluitor. Ea a lăsat o amprentă adîncă în istoria fizicii. Descoperirea cuantei de către Planck a fost un rezultat al abordării lui Boltzmann. Împărtăşesc pe deplin entuziasmul cu care Schrödinger scria în 1929 că „linia lui (a lui Boltzmann) de gîndire se poate numi prima mea dragoste în ştiinţă. Nimeni altcineva nu m-a fermecat şi nu mă va fermeca în asemenea măsură". Cu toate acestea trebuie recunoscut că există dificultăţi serioase legate de abordarea lui Boltzmann. S-a dovedit foarte dificilă aplicarea acesteia, exceptînd gazele la concentraţii mici. Deşi teoria cinetică, modernă a fost cu totul încununată de succes în discutarea unor aspecte ale teoriei transportului, inclusiv vîscozitatea, conductivitatea termică etc., ea nu face deloc lumină în problema semnificaţiei microscopice a entropiei în sisteme dense. Chiar şi pentru gaze aflate la concentraţie redusă, după cum vom vedea, definiţia dată de Boltzmann entropiei se aplică numai pentru anumite condiţii iniţiale.

Tocmai din cauza acestor dificultăţi Gibbs şi Einstein au elaborat un tratament mult mai general, bazat pe teoria ansamblurilor, tratament care a fost descris în capitolele 2 şi 3. Tratamentul lor a fost însă esenţialmente limitat la sisteme în echilibru. Titlul complet al memoriului clasic al lui Gibbs este *Principiile elementare ale mecanicii statistice: o dezvoltare cu referinţă specială la fundamentele raţionale ale termodinamicii* (Gibbs, 1902). Această lucrare asupra termodinamicii (de echilibru) este departe de ambiţia lui Boltzmann de a deduce o teorie mecanică a evoluţiei materiei. Din cauza lipsei de succes în încercările de a aplica teoria ansamblurilor la situaţii de neechilibru (vezi paragrafele asupra entropiei lui Gibbs şi a teoremei lui Poincaré-Misra, mai departe, în acest capitol), a prevalat ideea că, pentru a aborda neechilibrul, trebuie introduse aproximaţii suplimentare. Binecunoscutul exemplu al lui Gibbs cu amestecul cerneală-apă a fost menţionat în capitolul 1. Dar această idee a „granulării grosiere", suplimentare nu a fost încununată de succes (deşi i-a atras pe mulţi fizicieni), deoarece s-a dovedit în final la fel de dificil să se furnizeze o reţetă a „granulării grosiere" şi să se rezolve problema sensului microscopic al ireversibilităţii însăşi.

Astăzi înţelegem natura acestor dificultăţi ceva mai bine şi de aceea putem urma un drum astfel conceput, încît să le evite. Mai întîi, ar trebui să amintim că abor-

darea lui Boltzmann depășește dinamica; ea folosește un amestec remarcabil de concepte dinamice și probabilistice. De fapt, ecuația cinetică a lui Boltzmann este premergătoare lanțurilor Markov, care au fost utilizate în modelarea ecuațiilor chimice din capitolul 6.

În ale sale *Lecții de termodinamică*, Poincaré a discutat în detaliu relația dintre legea a doua și dinamica clasică. Dar el nici nu l-a menționat măcar pe Boltzmann! Mai mult, concluzia lui este categorică: termodinamica și dinamica sînt *incompatibile*. El și-a bazat concluzia pe un articol scurt, pe care-l publicase mai devreme (1889) și în care dovedise că, în cadrul dinamicii hamiltoniene, nu poate exista nici o funcție de coordonate și impulsuri care să aibă proprietățile unei funcții Liapunov (vezi paragraful intitulat „Teorema Poincaré-Misra", mai departe în acest capitol și paragraful „Legea a doua a termodinamicii", în capitolul 1).

Așa cum a arătat recent Misra, această concluzie rămîne valabilă chiar în cadrul teoriei ansamblurilor. Teorema Poincaré-Misra este importantă, deoarece ne lasă numai două alternative posibile. Putem trage, împreună cu Poincaré, concluzia că nu există o interpretare dinamică a legii a doua. În cazul acesta ireversibilitatea își are originea în ipoteze fenomenologice sau subiective suplimentare, în „greșeli". Dar atunci, cum putem explica tezaurul de rezultate și de concepte importante care derivă din legea a doua?* Într-un anume sens ființele vii, noi înșine, sîntem în acest caz „greșeli".

Din fericire, mai există și o a doua alternativă. Poincaré a încercat să asocieze entropia cu o funcție de corelații și impulsuri, dar și această încercare a eșuat. Nu putem oare păstra ideea introducerii unei entropii microscopice, astfel încît entropia macroscopică să fie medie adecvată a entropiei microscopice, realizînd astfel programul lui Poincaré pe o altă cale? Mecanica cuantică ne-a obișnuit să asociem *operatori* mărimilor fizice. Mai mult, am văzut că în abordarea ansamblurilor (vezi paragraful care tratează teoria ansamblurilor, din capitolul 2) evoluția în

---

* Referiți-vă la discuțiile din capitolele 4 și 5, care subliniază importanța structurilor disipative pentru problemele biologice. Cum putem explica aceste rezultate, dacă legea a doua este o aproximație?

timp este descrisă de *operatorul* Liouville*. De aceea devine foarte tentant să încercăm să realizăm programul lui Poincaré cu ajutorul unui operator asociat cu entropia microscopică (sau cu funcțiile Liapunov).

Această idee pare stranie la prima vedere sau, dacă nu, cel puțin un procedeu pur formal. Voi încerca aici să arăt că aceste afirmații nu sînt adevărate și că ideea de a introduce un operator pentru entropia microscopică este dimpotrivă foarte simplă și naturală. Trebuie să ne amintim că ideea unui operator al energiei (operatorul hamiltonian H_{op}, la care ne-am referit în capitolul 3) înseamnă că nu putem asocia o valoare bine definită a energiei cu o funcție de undă arbitrară, *dacă* aceasta *nu* se întîmplă să fie o funcție proprie a H_{op}. Similar, ideea unui operator al entropiei ar însemna că relația dintre funcția de distribuție ρ și entropie ar trebui să fie mai subtilă decît s-a considerat înainte. Repet că în general, nu putem asocia o valoare bine definită a entropiei cu funcția de distribuție (sau cu o funcție de ρ) decît dacă ea este o funcție proprie a acestui operator.

După cum se va vedea, această relație mai rafinată între densitatea ρ și entropie se aliniază cu ideea caracterului aleatoriu la nivel microscopic introdus în mecanica clasică prin conceptul de stabilitate slabă (vezi capitolul 2). De aceea putem prevedea că acest operator poate fi construit numai dacă conceptele fundamentale ale mecanicii clasice (sau cuantice), ca traiectoriile sau funcțiile de undă, corespund unor idealizări neobservabile. Ori de cîte ori este posibil să introducem un astfel de operator microscopic al entropiei, dinamica clasică devine o algebră de operatori necomutativi (întrucîtva ca mecanica cuantică). Este desigur o mare surpriză că o astfel de schimbare fundamentală în structura dinamicii ne poate fi impusă prin conceptul de ireversibilitate. În esență aceleași concluzii se aplică la mecanica cuantică, a cărei modificare fundamentală de structură va fi descrisă pe scurt în capitolul 8 și anexa C.

Pe scurt, formularea obișnuită a mecanicii clasice (sau cuantice) a fost inclusă într-o structură teoretică mai vastă, care permite și descrierea proceselor ireversibile.

---

* Am văzut deja că utilizarea operatorilor devine naturală ori de cîte ori abandonăm ideea de traiectorie (vezi anexele A și B). Ideea operatorilor nu este, cu certitudine, limitată la mecanica cuantică.

Este mulțumitor să constatăm că ireversibilitatea nu corespunde unei aproximații adăugate legilor dinamicii, ci unei lărgiri a structurii teoretice a acestora.

În acest cadru apare un nou tip de complementaritate între descrierea dinamică și entropie. Se poate aștepta ca această complementaritate să existe numai dacă sistemul dinamic este suficient de „complex". Nimeni nu se poate aștepta la o comportare termodinamică a unui oscilator armonic simplu.

În acest capitol va fi discutată abordarea lui Boltzmann și va fi prezentată teorema Poincaré-Misra. Construcția unei noi forme de dinamică clasică sau cuantică, care tratează explicit procesele ireversibile, va fi prezentată în capitolul 8.

Teoria cinetică a lui Boltzmann

Cîțiva ani înainte de publicarea, în 1872, a articolului fundamental al lui Boltzmann *Noi studii asupra echilibrului termic între moleculele de gaz*, Maxwell deja studiase evoluția funcției de distribuție a vitezelor $f(r, v, t)$, care dă numărul de particule care au la momentul t poziția r și viteza v (Maxwell, 1867). (Pe baza funcției de distribuție generală ρ, definită prin ecuația (2.8), f se obține prin integrare peste toate coordonatele și impulsurile, cu excepția celor ale moleculei considerate). Maxwell a oferit argumente convingătoare că, pentru perioade lungi de timp, în gaze de concentrație redusă, distribuția de viteză ar trebui să tindă spre forma gaussiană,

$$f(r, v, t) \to \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}, \qquad (7.1)$$

în care m este masa moleculelor și T temperatura (absolută) (vezi ecuația (4.1)). Aceasta este bine cunoscuta distribuție a vitezelor, a lui Maxwell. Scopul lui Boltzmann era să descopere un mecanism molecular, care ar putea asigura valabilitatea distribuției maxwelliene a vitezelor pentru multă vreme. Punctul său de plecare îl constituie sistemele mari, cu multe particule. El a considerat natural ca, în mod similar cu situații din societate sau biologie, asemenea sisteme să focalizeze atenția, nu asupra particulelor individuale, ci asupra evoluției unor grupuri

de particule, iar conceptele de probabilitate să fie utilizate în mod liber. El a descompus variațiile în timp ale distribuției vitezelor în doi termeni, unul datorat mișcării particulei, iar celălalt ciocnirilor binare,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{curgere}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}}. \tag{7.2}$$

Nu există nici o dificultate în *explicitarea* termenului de curgere. Trebuie pur și simplu să introducem hamiltonianul pentru particule libere, $H = p^2/2m$ și să aplicăm ecuația (2.11). Atunci obținem

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{curgere}} = -\frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial x} = -v\frac{\partial f}{\partial x}, \tag{7.3}$$

unde $v = p/m$ este viteza. Evaluarea termenului de ciocnire nu prezintă nici o problemă. Boltzmann a utilizat un raționament asupra plauzibilității, foarte asemănător cu tipul de raționamente introdus în teoria lanțurilor Markov, care au fost descrise în capitolul 5. Din punct de vedere istoric însă, teoria lui Boltzmann a precedat teoria lanțurilor Markov.

Așa cum s-a procedat cu ecuația (6.8), Boltzmann a descompus variația în timp datorată ciocnirii într-un termen *de cîștig*, în care o particulă cu viteza v apare în punctul r (adică într-un element de volum în jurul punctului r), și termeni de *pierdere*, în care o moleculă dispare din cauza ciocnirilor. De aceea avem schema

$$\begin{aligned} &v', v_1' \to v, v_1 \quad \text{cîștig,} \\ &v, v_1 \to v', v_1' \quad \text{pierdere.} \end{aligned} \tag{7.4}$$

Frecvența acestor oscilații este proporțională cu numărul de molecule cu vitezele v', v_1 (sau v, v_1); adică $f(v')f(v_1')$ (sau $f(v)f(v_1)$). După calcule elementare, se obține contribuția termenului de ciocnire (vezi Chapman și Cowling, 1970),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = \iint \mathrm{d}\omega \mathrm{d}v_1 \sigma [f'f_1' - ff_1]. \tag{7.5}$$

Integrarea este efectuată atît peste factorii geometrici, care determină secțiunea eficace a ciocnirii σ, cît și peste viteza v_1 a uneia dintre moleculele care participă la ciocnire. Prin adunarea ecuațiilor (7.3) și (7.5) se obține cele-

bra ecuație integro-diferențială, a lui Boltzmann, pentru distribuția vitezelor,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\frac{\partial f}{\partial x} = \int\int \mathrm{d}\omega \mathrm{d}v_1 \sigma\,[f'f_1' - ff_1]. \tag{7.6}$$

După obținerea acestei ecuații putem introduce mărimea H a lui Boltzmann,

$$H = \int \mathrm{d}v f \log f, \tag{7.7}$$

și putem dovedi că

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\int\int \mathrm{d}\omega \mathrm{d}v_1 \sigma \log \frac{f'f_1'}{ff_1}(f'f_1' - ff_1) \leqslant 0, \tag{7.8}$$

ca rezultat al inegalității simple,

$$\log \frac{a}{b} \cdot (a - b) \geqslant 0. \tag{7.9}$$

Obținem astfel o *funcție Liapunov*. Diferența fundamentală dintre funcția Liapunov obținută aici și cea considerată în capitolul 1, în paragraful despre legea a doua a termodinamicii, este că acum ea este exprimată prin distribuția vitezelor și nu prin cantități macroscopice ca temperatura.

Funcția lui Liapunov atinge un minim cînd este satisfăcută condiția

$$\log f + \log f_1 = \log f' + \log f_1'. \tag{7.10}$$

Această condiție are o semnificație simplă, dacă este exprimată prin *invarianții ciocnirii*, care sînt numărul de particule, cele trei impulsuri carteziene ale particulelor și energia cinetică. Într-o ciocnire aceste cinci mărimi se conservă. De aceea, $\log f$ trebuie să fie o expresie liniară de aceste mărimi date și, ignorînd impulsurile, care sînt importante numai dacă există mișcare ca un tot, ajungem imediat la distribuția maxwelliană (formula (7.1)), în care, într-adevăr, $\log f$ este o funcție liniară de energia cinetică $mv^2/2$.

Ecuația cinetică a lui Boltzmann este foarte complicată, deoarece conține sub integrală produsul unor funcții de distribuție necunoscute. Pentru sisteme în vecinătatea echilibrului, putem scrie

$$f = f^{(0)}(1 + \Phi) \tag{7.11}$$

unde $f^{(0)}$ este distribuția Maxwell, iar Φ este considerată o cantitate mică. Obținem atunci o ecuație liniară în Φ,

care s-a dovedit a fi extrem de utilă în teoria transportului. O aproximație chiar și mai grosieră a ecuației lui Boltzmann constă în a înlocui întregul termen de ciocnire cu un termen de relaxare liniară și în a scrie

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\,\frac{\partial f}{\partial x} = -\,\frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \tag{7.12}$$

unde τ este un timp de relaxare mediu, care dă ordinul de mărime al intervalului de timp necesar pentru a atinge distribuția maxwelliană.

Ecuația lui Boltzmann a dat naștere la multe alte ecuații cinetice, care sînt valabile în condiții similare (ciocniri între excitații în solide, plasme etc.). Mai recent, s-au sugerat chiar extinderi la sisteme dense. Aceste ecuații generalizate pentru medii dense nu admit însă o funcție Liapunov și legătura cu legea a doua se pierde.

Procedura de utilizare a tratamentului lui Boltzmann poate fi rezumată după cum urmează:

Dinamică

↓

Ecuația cinetică („proces Markov")

↓

Entropie (prin intermediul lui H)

În anii din urmă s-au efectuat multe calcule numerice pentru a verifica prezicerile lui Boltzmann. De exemplu, mărimea H a fost calculată pe calculator pentru sfere rigide, bidimensionale (discuri rigide) pornind cu discuri în locuri ale rețelei cu distribuție de viteză izotropă (Bellemans și Orban, 1967). Rezultatele, prezentate în figura 7.1, confirmă predicția lui Boltzmann.

Teoria lui Boltzmann a fost de asemenea utilizată în calcularea proprietăților de transport (viscozitate, conductibilitate termică). Aceasta este marea realizare a metodelor concepute de Sydney Chapman și David Enskog pentru rezolvarea ecuației lui Boltzmann. În acest caz concordanța a fost de asemenea cu totul satisfăcătoare (vezi Chapman și Cowling, 1970 și Hirschfelder, Curtiss și Bird, 1954).

De ce oare funcționează metoda lui Boltzmann? Primul aspect care trebuie considerat este presupunerea asupra *haosului molecular*. Așa cum am discutat în capitolul 5, în paragraful dedicat cineticii chimice clasice, Boltzmann a calculat numărul *mediu* de ciocniri, neglijînd fluctuațiile. Dar acesta nu este singurul element important. Dacă facem o comparație între ecuația lui Boltzmann și cea a lui

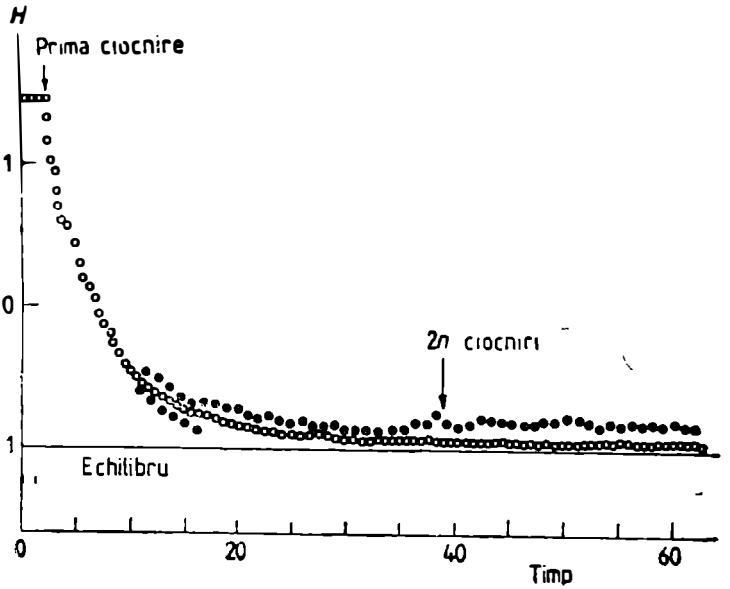


Fig. 7.1. Dependența lui H de timp (după Bellemans și Orban, 1967).

Liouville (2.12), observăm că în ecuația lui Boltzmann simetria ecuației lui Liouville este violată. Dacă schimbăm $L \to -L$ și $t \to -t$ în ecuația lui Liouville aceasta rămîne invariantă. Putem schimba $L \to -L$, modificînd impulsul (sau viteza) $p \to -p$. Aceasta este o consecință a ecuației (2.13). Privind ecuația cinetică a lui Boltzmann, sau versiunea simplă din ecuația (7.12), observăm că termenul de curgere își schimbă semnul cînd v este înlocuit cu $-v$, dar termenul de ciocnire rămîne invariant. Acest termen este *par* față de inversarea vitezei. Această afirmație este de asemenea adevărată pentru ecuația originală a lui Boltzmann.

De aceea simetria termenului de ciocnire violează simetria „$L-t$" a ecuației lui Liouville. O trăsătură caracteristică a ecuației lui Boltzmann este că ea posedă *un nou tip de simetrie*, o simetrie care nu apare în ecuația lui Liouville, nici în mecanica clasică, nici în cea cuantică. Pe scurt, evoluția în timp conține atît termeni impari, cît și pari în L.

Acest fapt este foarte important. Numai termenul de ciocnire (care este par în L) contribuie la evoluția func-

ției H a lui Liapunov. Putem spune că ecuația lui Boltzmann transpune în descriere microscopică (sau, mai exact, cinetică) distincția termodinamică fundamentală dintre procesele reversibile și cele ireversibile. Termenul de curgere corespunde unui proces reversibil, iar termenul de ciocnire unui proces ireversibil. Astfel, există o corespondență exactă între descrierea termodinamică și cea a lui Boltzmann; din nefericire, această corespondență nu este „dedusă" din dinamică, ci este postulată de la început (adică prin ecuația (7.2)).

O trăsătură surprinzătoare a teoremei lui Boltzmann este caracterul ei universal. Interacțiunea dintre molecule poate fi destul de diferită: putem considera sfere rigide, forțe centrale de respingere descrescînd conform unei legi polinomiale sau forțe de respingere și de atracție. Și totuși *independent* de interacțiunile microscopice, mărimea H are o formă universală. Vom reveni asupra interpretării acestei trăsături remarcabile în capitolul următor. Acum să ne concentrăm asupra unor dificultăți legate de abordarea teoriei cinetice de către Boltzmann.

Corelațiile și entropia întineririi

S-a menționat deja că, în ciuda succesului lor, ideile lui Boltzmann au întîlnit dificultăți atît practice, cît și teoretice. De exemplu, părea imposibilă extinderea construcției mărimii H la alte sisteme, ca de exemplu gaze dense sau lichide. Este ușor de văzut că dificultățile practice și teoretice sînt înrudite. Să ne concentrăm mai întîi atenția asupra dificultăților teoretice. Ideile lui Boltzmann au întîmpinat de la început obiecții puternice. Poincaré a mers așa de departe, încît a scris că nu poate recomanda studiul articolului lui Boltzmann, deoarece premisele lui Boltzmann sînt în conflict cu considerațiile sale (Poincaré, 1893) (vom reveni la punctul de vedere al lui Boltzmann mai departe în acest capitol.)

Alte obiecții au fost formulate sub formă de paradoxuri. Unul dintre ele a fost paradoxul recurenței, al lui Ernst Zermelo, care se baza pe celebra teoremă a lui Poincaré, care afirmă că „pentru aproape toate stările inițiale o funcție arbitrară din spațiul fazelor va lua valoarea inițială infinit de des, în limitele unei erori arbitrare, cu

condiția ca **sistemul să rămînă într-o** parte finită a spațiului fazei. Prin urmare, se pare că ireversibilitatea este incompatibilă cu validitatea acestei teoreme" (Pentru bibliografie asupra paradoxurilor, vezi Chandrasekhar, 1943.)

După cum s-a arătat recent, mai ales de către Joel Lebowitz (vezi Rice, Freed și Light, 1972), obiecția lui Zermelo nu este justificată, deoarece teoria lui Boltzmann se ocupă de funcția de distribuție f, pe cînd teoria lui Poincaré se referă la traiectorii individuale.

Atunci ne putem întreba: de ce să introducem un formalism al funcției de distribuție? Pentru dinamica clasică știm deja răspunsul (vezi capitolul 2). Cînd ne ocupăm de stabilitate slabă, ca în sistemele cu amestecare sau în sisteme dinamice care prezintă catastrofa lui Poincaré, nu putem efectua tranziția de la funcția de distribuție statistică la o traiectorie bine definită. (Pentru mecanica cuantică, vezi anexa C.)

Acest fapt este foarte important: pentru un sistem dinamic *oarecare* nu știm niciodată exact condițiile inițiale și deci nici traiectoria. Totuși tranziția de la funcția de distribuție în spațiul fazelor la traiectorie corespunde unui proces bine definit de aproximații succesive. Pentru sisteme care prezintă „stabilitate slabă" nu există nici un proces de aproximații succesive și conceptul de traiectorie corespunde unei idealizări dincolo de cea care poate fi obținută din experiențe, indiferent de precizia lor.

Altă obiecție serioasă se bazează pe paradoxul reversibilității, al lui Joseph Loschmidt: deoarece legile mecanicii sînt simetrice față de inversarea $t \to -t$, fiecărui proces îi corespunde un proces cu timpul inversat. Acest paradox pare de asemenea în contradicție cu existența proceselor ireversibile.

Este oare paradoxul lui Loschmidt justificat? Este ușor să-l testăm cu ajutorul unei experiențe pe calculator. André Bellemans și John Orban (1967) au calculat mărimea H a lui Boltzmann pentru sfere bidimensionale rigide (discuri rigide). Ei au început cu discuri situate în puncte ale rețelei și cu distribuție izotropă de viteze. Rezultatele sînt prezentate în figura 7.2.

Observăm că, într-adevăr, entropia (adică **minus** H) întîi descrește după inversia vitezei. Sistemul se abate de la echilibru pe o perioadă variind de la cincizeci la șaizeci de ciocniri (ceea ce ar corespunde într-un gaz cu concentrație scăzută la aproximativ 10^{-6} secunde).

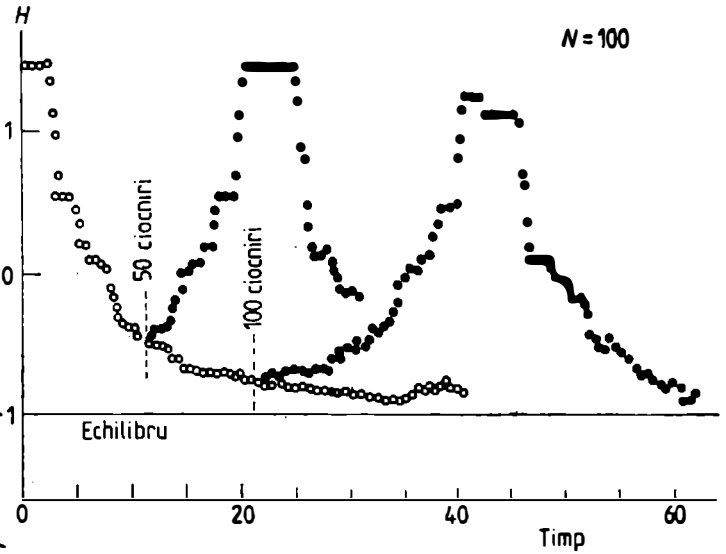


Fig. 7.2. Dependența de timp a lui H pentru un sistem de 100 discuri cînd vitezele se inversează după 50 de ciocniri (puncte albe), 100 de ciocniri (puncte negre). (După Bellemans și Orban, 1967).

Situația este asemănătoare în experiențe cu ecou de spin și ecou de plasmă. Pentru perioade limitate poate fi observată o comportare anti-Boltzmann în acest sens. Toate acestea arată că ecuația lui Boltzmann nu este totdeauna aplicabilă. Paul și Tatiana Ehrenfest au remarcat că ecuația lui Boltzmann nu poate fi corectă *atît* înaintea, *cît și* după inversia vitezelor (vezi Ehrenfest și Ehrenfest, 1911).

Punctul de vedere al lui Boltzmann era că, într-un anume sens, situațiile fizice pentru care ecuația cinetică (ecuația (7.6)) este valabilă sînt considerabil mai frecvente. Este greu de acceptat acest punct de vedere, deoarece astăzi putem realiza experiențe atît pe calculator, cît și în laborator în care ecuația sa cinetică *să nu fie valabilă*, cel puțin pe durate limitate.

Ce se poate conchide din faptul că există situații pentru care ecuația cinetică este valabilă și altele pentru care nu este? Acest fapt exprimă oare o limitare a interpretării statistice pe care Boltzmann a dat-o entropiei sau un

insucces al legii a doua pentru o anume clasă de condiţii iniţiale?

Situaţia fizică este destul de clară: inversia vitezei creează corelaţii între particule care pot fi în domeniul macroscopic*. Particulele care se ciocnesc la momentul t_1 trebuie să se ciocnească din nou la momentul $2t_0 - t_1$. Se poate aştepta ca aceste corelaţii anormale să dispară în timpul perioadei de la t_0 la $2t_0$, după care sistemul să revină la o comportare „normală".

Pe scurt, producţia de entropie poate fi asociată în intervalul de la 0 la t_0 cu „maxwellizarea" distribuţiei de viteze, pe cînd în perioada de la t_0 la $2t_0$ trebuie asociată cu slăbirea corelaţiilor anormale.

Astfel, insuccesul abordării lui Boltzmann în tratarea unei astfel de situaţii poate fi uşor explicat. Avem nevoie de o expresie statistică a entropiei, care să depindă *explicit* de corelaţii. Să ne ocupăm pe scurt de evoluţia mărimii H, în ipoteza că am putea construi o funcţie Liapunov care să conţină şi corelaţiile (vezi Prigogine şi alţii, 1973).

De exemplu să considerăm mărimea pozitivă

$$\Omega = \int \rho^2 \mathrm{d}p\mathrm{d}q > 0, \tag{7.13}$$

în care integrăm peste întreg spaţiul. În mecanica cuantică mărimea, echivalentă ar fi în concordanţă cu ecuaţiile (3.29) şi (3.31'),

$$\Omega = \mathrm{Tr}\rho^+\rho = \sum_{nn'} \langle n \mid \rho \mid n' \rangle^+ \langle n' \mid \rho \mid n \rangle =$$

$$= \sum_n |\langle n \mid \rho \mid n \rangle|^2 + \sum_{n \neq n'} |\langle n \mid \rho \mid n' \rangle|^2 = \tag{7.14}$$

$$= \sum (\text{termeni diagonali})^2 + \sum (\text{termeni nediagonali})^2,$$

unde (vezi ecuaţia (3.31''))

$$\mathrm{Tr}\rho = \sum_n \langle n \mid \rho \mid n \rangle = 1. \tag{7.15}$$

Asociem termenii diagonali $\langle n \mid \rho \mid n \rangle$ cu probabilităţile (adică ecuaţia (3.31'')) şi cei nediagonali cu corelaţiile.

O funcţie Liapunov de forma (7.13) sau (7.14) ar încorpora într-adevăr corelaţii şi ar depăşi abordarea lui Boltz-

* Aceste corelaţii „anormale" au, de asemenea, proprietatea că există înainte de ciocniri, pe cînd corelaţiile normale sînt produse prin ciocniri.

mann, care se ocupă numai de probabilități. Putem adăuga că existența unei funcții Liapunov de tipul (7.14) ar fi deosebit de rezonabilă, deoarece, dacă ținem seama de ecuația (7.15), minimul lui Ω ar fi atins cînd toate elementele diagonale ale lui ρ sînt egale (și suma lor egală cu unitatea), iar toate elementele nediagonale se anulează. Aceasta este situația descrisă de *probabilități egale* și *faze aleatorii*. Am ajunge atunci la o situație cu totul asemănătoare ansamblului microcanonic, discutată în capitolul 2, în care toate stările au aceeași probabilitate pe suprafața de energie.

Ce s-ar întîmpla dacă efectuăm experiențe de inversie a vitezei folosind expresia (7.14)? Rezultatul la care ne putem aștepta este reprezentat în figura 7.3 (pentru o discuție detaliată vezi Prigogine și colab., 1973). Să presupunem că pornim numai cu elementele diagonale din matricea densității (care corespunde cu condiția inițială fără corelații). Apoi continuăm pînă la momentul t_0. În acest interval de timp avem o evoluție întru totul asemănătoare cu cea descrisă de ecuația lui Boltzmann (vezi fig. (7.2)) și Ω descrește în urma ciocnirilor. La t_0 obținem o inversare a vitezei. Aceasta corespunde introducerii elementelor nediagonale în matricea densității, deoarece astfel de elemente corespund corelațiilor. De aceea în acest punct Ω va crește (vezi expresia (7.14)); de la t_0 la $2t_0$ Ω descrește din nou din cauza extincției corelațiilor anormale. La momentul $2t_0$ sistemul este în aceeași stare în care fusese la t_0. Cu alte cuvinte, am refăcut starea inițială pe seama „producerii de entropie", care este acum pozitivă pe

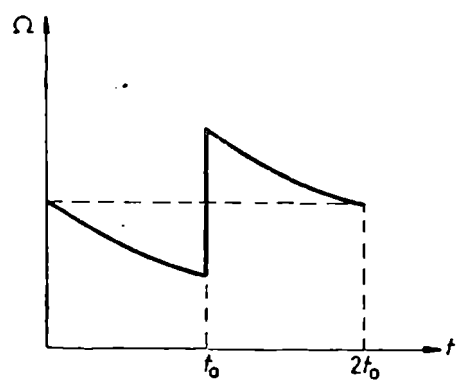


Fig. 7.3. Dependența de timp a lui Ω în experiența de inversie a vitezei. Vitezele sînt inversate la momentul t_0.

durata întregii evoluții temporale a sistemului. Nu mai există nici o perioadă a sistemului care să corespundă unei „comportări anti-termodinamice". Creșterea de la momentul t_0 nu contrazice această afirmație. La acest moment sistemul nu este închis, inversia vitezei corespunzînd unei curgeri de entropie (sau de „informație") care conduce la o creștere. Această comportare contrastează cu cea a mărimii H a lui Boltzmann, în care evoluția „termodinamică" de la 0 la t_0 este urmată de una anti-termodinamică de la t_0 la $2t_0$ (vezi fig. 7.2).

În rezumat, putem spune că am realizat un *ciclu* de întinerire, dar, ca și în viața reală, întinerirea cere un preț. Aici, prețul este producerea totală de entropie în perioada de la 0 la $2t_0$. Putem într-adevăr construi o funcție asemănătoare cu Ω care se ține seama de corelații? Aceasta este întrebarea fundamentală.

Entropia Gibbs

După cum tocmai am arătat, dorim să construim o funcție Liapunov de tipul reprezentat de expresiile (7.13) sau (7.14). Să vedem dacă se poate realiza aceasta folosind ecuația lui Liouville. Calculul este simplu, în special pentru sisteme clasice, deoarece atunci putem obține (folosind ecuația (2.13))

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}t} = -\int \rho(L\rho)\mathrm{d}p\mathrm{d}q = \\ = -\int \rho\left[\frac{\partial H}{\partial p}\cdot\frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial \rho}{\partial p}\right]\mathrm{d}p\mathrm{d}q = 0, \tag{7.16}$$

care este ușor de verificat prin integrare parțială. Acest rezultat este independent de funcționala specială (expresia (7.13)). Am fi putut de asemenea considera

$$\Omega = \int \rho \log \rho \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{7.16'}$$

sau orice altă funcțională „convexă" de ρ. Încercarea de a evita dificultățile schemei lui Boltzmann, considerînd funcția de distribuție completă ρ în locul distribuției vitezelor f, nu a reușit. De aceea Gibbs a recurs, așa cum am arătat în capitolul 1, la un „punct de vedere subiectivist asupra ireversibilității", ca o iluzie datorată imperfecțiunii

organelor de simţ ale observatorului. (Pentru o interpretare recentă a acestui punct de vedere vezi Uhlenbeck în Mehra, 1973.) În orice caz, din punctul de vedere adoptat în această carte rezultatul negativ, exprimat de ecuaţia (7.16), poate fi cu greu o surpriză: teoria ansamblurilor diferă de dinamică prin faptul că „ignorarea" condiţiilor iniţiale este încorporată în funcţia de distribuţie ρ. Dar acesta nu poate fi *singurul* motiv pentru care poate fi construită ireversibilitatea exprimată prin funcţia Liapunov. Cu certitudine sînt necesare condiţii suplimentare, ca de exemplu stabilitatea slabă.

În plus, nu ne putem aştepta ca ecuaţia Liouville (2.12) să conducă la o funcţie Liapunov *universală*, fie ea dată de expresiile (7.13) sau (7.16').

Să considerăm, în locul ecuaţiei Liouville, un sistem de ecuaţii liniare ordinare,

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = A\mathbf{x}.$$

Aici, de asemenea, ne putem întreba dacă există o funcţie Liapunov asociată cu acest sistem de ecuaţii. Această problemă este discutată în toate tratatele care se ocupă cu metoda Liapunov de a studia stabilitatea soluţiei ecuaţiilor diferenţiale (Minorski, 1962). În general, se consideră o formă pătratică cum ar fi

$$\Omega = \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}\mathbf{x} = \Sigma B_{ij} x_i x_j.$$

Dacă Ω este într-adevăr o funcţie Liapunov, elementele termenului B vor depinde în general de coeficienţii A ai ecuaţiilor diferenţiale.

Similar, ne aşteptăm ca în cazul în care există o funcţie Liapunov asociată cu dinamica (adică cu ecuaţia Liouville), aceasta să fie o funcţională a procesului dinamic implicat (inclusă în operatorul L). O formă universală poate rezulta numai într-o etapă ulterioară, printr-o schimbare convenabilă de coordonate. Înainte de a ne ocupa de aceste probleme, să introducem teorema Poincaré-Misra.

Teorema Poincaré-Misra

Aşa cum s-a menţionat mai sus, în acest capitol, Poincaré a ajuns la concluzia că dinamica şi termodinamica nu pot fi reconciliate. Într-un anumit sens, aceasta

este o consecință directă a teoremei recurenței: „o funcție din spațiul fazelor va relua de un număr infinit de ori valoarea sa inițială". De aceea ea nu se poate comporta monoton crescător, așa cum ar cere legea a doua. Dar luînd o medie adecvată cu funcțiile de distribuție, această situație se poate schimba. Baidyanath Misra (1978) a arătat că nu se modifică concluziile lui Poincaré.

Teorema Poincaré-Misra va fi prezentată astfel încît să fie direct legată de ecuația (7.13). Observați că putem scrie această ecuație astfel:

$$\Omega = \int [e^{-itL}\ \rho(0)]\ [e^{-itL}\ \rho(0)]\ \mathrm{d}p\mathrm{d}q = \\ = \int \rho(0) e^{itL} [e^{-itL}\ \rho(0)]\ \mathrm{d}p\mathrm{d}q = \int \rho^2(0)\ \mathrm{d}p\mathrm{d}q, \tag{7.17}$$

unde am folosit ecuația (2.12') și faptul că L este un operator hermitic (vezi ecuația (2.13)). Recuperăm astfel faptul că Ω este independentă de timp. Acum căutăm o formă mai generală, ca de exemplu

$$\Omega = \int \rho(t) M \rho(t) \mathrm{d}p\mathrm{d}q \geqslant 0, \tag{7.18}$$

cu

$$M \geqslant 0. \tag{7.19}$$

Pentru a face expresia (7.18) o funcție Liapunov, presupunem că derivata D în raport cu timpul a lui M este negativă (sau zero),

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = D \leqslant 0. \tag{7.20}$$

Utilizînd ecuațiile (2.5) și (2.13) putem scrie

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}LM. \tag{7.21}$$

Acum este ușor să arătăm că condiția (7.20) nu poate fi satisfăcută decît dacă $D = 0$ peste tot, dar atunci Ω nu este o funcție Liapunov, dacă M este o funcție de coordonate și impulsuri. Să considerăm derivata în raport cu timpul a lui Ω,

$$\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\int e^{-itL}\ \rho(0) M e^{-itL}\ \rho(0)\mathrm{d}p\mathrm{d}q\right] = \\ = -\mathrm{i}\int e^{-itL}\ \rho(0)\ (LM - ML) e^{-itL}\ \rho(0)\mathrm{d}p\mathrm{d}q = \\ = \int e^{-itL}\ \rho(0) D e^{-itL}\ \rho(0)\mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{7.22}$$

Considerăm acum cazul corespunzător unui ansamblu la echilibru (vezi paragraful intitulat „Operatori", din capitolul 2):

$$\rho(0) = \text{ansamblu microcanonic} = \text{const}, \qquad (7.23)$$

pe care îl normăm la unitate. Atunci, prin definiție,

$$\rho(t) = e^{-itL}\,\rho(0) = \rho(0) \qquad (7.24)$$

și, deoarece echilibrul a fost atins, impunem condiția

$$\frac{d\Omega}{dt} = \int \rho(0) D\rho(0) dp dq = 0. \qquad (7.25)$$

Toate acestea rămîn valabile cînd M (și D) sînt operatori sau funcții obișnuite de coordonate și impulsuri. În cazul în care sînt funcții, putem face un pas înainte și înlocui pe $\rho(0)$ din ecuația (7.25) prin valoarea sa, care este constantă și o alegem egală cu unitatea. Atunci ecuația (7.25) se reduce la

$$\frac{d\Omega}{dt} = \int D dp dq = 0. \qquad |(7.25')$$

Dar, dată fiind expresia (7.20), rezultă că $D = 0$ peste toată suprafața microcanonică și Ω nu poate fi o funcțională Liapunov. Această demonstrație poate fi extinsă la funcționale convexe generale. De aceea, revenim la concluzia lui Poincaré: entropia *microscopică* (sau funcționala Liapunov) nu poate fi o funcție obișnuită de variabile de fază. Dacă există, ea nu poate fi decît un *operator*. Atunci ecuația (7.25) poate într-adevăr fi satisfăcută cerînd numai ca $D\rho(0)$, pentru $\rho(0) =$ constant, să fie o funcție proprie a lui D corespunzînd unei valori proprii nule. Dar atunci introducerea ireversibilității cere o generalizare a cadrului conceptual al dinamicii!

O nouă complementaritate

Am arătat nu numai că funcționala de forma (7.13) nu poate fi utilizată pentru definirea unei funcționale Liapunov — aceasta este o consecință directă a ecuației Liouville — dar și că funcționale mai generale ca cele de forma (7.18) sînt de asemenea excluse dacă mărimea M

corespunzătoare „entropiei microscopice" este o funcție de coordonate și impulsuri.

Trebuie subliniat că recurgerea la condiții inițiale speciale, „improbabile" nu ne-ar fi de mare ajutor. *Presupunem* valabilitatea legii a doua ca exprimată de funcția Liapunov. Putem introduce o afirmație mai generală, renunțînd la creșterea *monotonă* a entropiei. Dar atunci sîntem pierduți, deoarece distincția dintre procese reversibile și ireversibile ar trebui înlocuită cu una nouă, pe care în prezent nu o putem formula clar. De aceea se pare că revenim la dificultățile menționate în capitolul 1. Trebuie oare să privim ireversibilitatea ca pe o aproximație sau ca pe o proprietate pe care noi observatorii o introducem într-o lume reversibilă? Din fericire aceasta nu este o consecință inevitabilă a teoremei Poincaré-Misra. Așa cum am explicat deja, de la apariția mecanicii cuantice ne-am obișnuit să introducem în fizică un obiect nou, *operatorii* (vezi capitolele 2 și 3). De aceea este tentant să considerăm o funcțională Liapunov de forma (7.17), dar cu M definit ca „operator al entropiei" microscopice, care *nu comută* cu operatorul Liouville L. Comutatorul

$$-\mathrm{i}(LM - ML) = D \leqslant 0 \tag{7.27}$$

definește atunci „producția microscopică de entropie". Aceasta conduce însă la o nouă formă de complementaritate.

Conceptul de complementaritate a fost introdus în capitolul 3. Am văzut că în mecanica cuantică poziția și impulsurile sînt reprezentate de operatori necomutativi (relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg). Acest fapt poate fi privit ca un exemplu pentru principiul de complementaritate al lui Bohr: există în mecanica cuantică observabile ale căror valori numerice nu pot fi determinate simultan. Astfel, avem de asemenea o nouă formă a complementarității — o formă ce se află între descrierea dinamică și cea termodinamică. Posibilitatea existenței unei astfel de complementarități a fost menționată explicit de Bohr și este confirmată de abordarea aleasă aici. Fie considerăm funcțiile proprii ale operatorului Liouville pentru a determina evoluția dinamică a sistemului, fie considerăm funcțiile proprii ale lui M, dar nu există funcții proprii comune ale celor doi operatori necomutativi L și M.

Ce înseamnă M considerat ca operator? Mai întîi înseamnă că există proprietăți suplimentare care *nu* sînt incluse în

descrierea dinamică. Chiar dacă cunoaștem funcțiile proprii și valorile proprii ale lui L, *nu putem* atribui o valoare bine definită lui M. Astfel de proprietăți suplimentare pot proveni numai dintr-un fel de caracter aleatoriu al mișcării.

Am văzut deja în capitolul 2 că există o ierarhie a sistemelor dinamice cu proprietăți stochastice din ce în ce mai puternice. Am văzut că în sistemele ergodice mișcarea poate fi foarte lină (vezi paragraful intitulat „Sisteme ergodice", din capitolul 2), dar lucrurile se schimbă cînd se introduc condiții mai restrictive. Să considerăm un sistem dinamic aflat inițial (la momentul t_0) în regiunea X a spațiului fazelor. Să presupunem că la momentul $t_0 + \tau$ el se află fie în regiunea Y, fie în regiunea Z (vezi fig. 7.4,a). Cu alte cuvinte, dacă știm că la t_0 sistemul se află în regiunea X, putem calcula numai *probabilitatea* ca el să ajungă fie în Y, fie în Z la timpul $t_0 + \tau$. Aceasta nu dovedește că există vreun „caracter aleatoriu fundamental" asociat cu mișcarea. Pentru a investiga acest aspect reducem dimensiunea regiunii X, ceea ce are ca urmare fie că pentru o dimensiune inițială suficient de mică *toate* părțile se vor afla mai tîrziu în „aceeași" regiune, de exemplu Y (vezi fig. 7.4,b) fie că persistă situația din figura 7.4,a *indiferent* de dimensiunea regiunii X. Cazul al doilea corespunde precis condiției „stabilității slabe": fiecare regiune, indiferent de dimensiunea ei, conține diferite tipuri de traiectorii, iar tranziția la o traiectorie unică devine ambiguă.

Exemplul nostru este într-o oarecare măsură simplificat: cerințele noastre sînt satisfăcute dacă fiecare element de fază este suficient de „distorsionat" o dată cu trecerea timpului. De exemplu, în figura 7.4,c fluidul fazelor, ini-

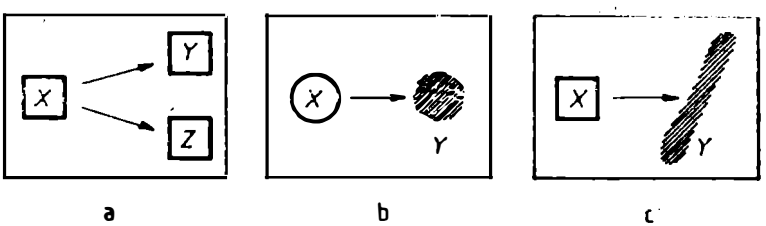


Fig. 7.4. Trei tranziții posibile ale unui sistem dinamic: (a) tranziția dintre o regiune X din spațiul fazelor la timpul t_0 și una dintre cele două regiuni Y și Z la un timp ulterior, τ; (b) un singur tip de tranziție de la X la Y; (c) distribuția fluidului fazelor concentrat inițial în regiunea X de-a lungul unui filament lu-

țial concentrat în regiunea X, este distribuit după un timp de-a lungul filamentului Y. Din nou conceptul de traiectorie devine ambiguu, dacă această dimensiune se păstrează independent de dimensiunea regiunii X.

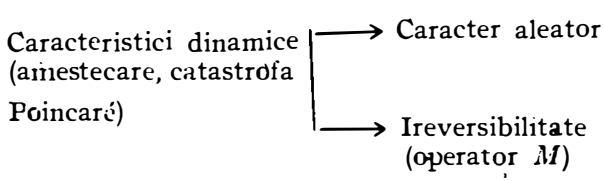
Tocmai în astfel de situații ne putem aștepta să existe un operator al entropiei microscopice. După cum vom vedea în capitolul 8, această speranță este îndeplinită: operatorul M poate într-adevăr fi construit pentru sisteme care prezintă fie amestecare (ori o condiție mai puternică) fie o catastrofă Poincaré.

În ciuda diferenței fundamentale între raționamentele noastre, conceptul de ireversibilitate, la care am ajuns aici, este, în esență, foarte asemănător cu cel propus de Boltzmann. Ireversibilitatea este *manifestarea la scară macroscopică* a „caracterului aleatoriu" existent la *scară microscopică*.

Pentru exemple ca cele tocmai discutate (adică cele ilustrate în figura 7.4) putem merge chiar mai departe și asocia sistemului un nou tip de timp — un operator timp, T, legat strîns de M. Deoarece acest T este un operator, el are ca valori proprii vîrstele posibile ale sistemului (vezi și anexa A). O distribuție inițială dată ρ poate fi în general descompusă în membri avînd vîrste diferite și evoluînd diferit.

Aceasta este probabil cea mai surprinzătoare concluzie care se poate trage din această carte: deși în fizică timpul a fost întotdeauna doar o marcă asociată cu traiectoriile sau cu pachetele de unde, aici timpul iese la iveală cu un sens complet nou, asociat cu evoluția. Vom reveni la această idee în capitolul 8 și 9.

Ar trebui arătat că, deși pentru Boltzmann ireversibilitatea era o consecință a haosului molecular „suprapus" peste ecuațiile dinamicii, noi urmărim numai o abordare pur dinamică. Caracterul aleatoriu și ireversibilitatea sînt *ambele* consecințe ale structurii ecuațiilor de mișcare. Un exemplu: în mecanica clasică avem



Contrar cu ceea ce Boltzmann a încercat să arate, nu există nici o „deducere" a ireversibilității din caracterul aleatoriu — aceste concepte sînt doar veri primari!

Capitolul 8 va trata mai întîi consecințele existenței operatorului M și a funcției lui Liapunov L. Construcția acesteia din urmă va fi considerată pe scurt, după care se vor da cîteva exemple.

CAPITOLUL 8

TEORIA MICROSCOPICĂ A PROCESELOR IREVERSIBILE*

Ireversibilitatea şi extinderea formalismului mecanicii clasice şi al celei cuantice

Am văzut în capitolul 7 că „ipoteza minimă", necesară pentru introducerea ireversibilităţii în mecanica clasică, este lărgirea conceptului de observabile clasice: în locul funcţiilor de coordonate şi impulsuri s-a introdus un *operator* M. Aceasta înseamnă că dinamica clasică nu mai constă din studiul orbitelor; ea devine mai curînd un studiu al evoluţiei în timp a unor funcţii de distribuţie.

Situaţia este întrucîtva similară în mecanica cuantică. Nu există nici o modalitate de a introduce un operator de tipul lui M în cadrul evoluţiei reversibile a funcţiilor de undă, descrisă de ecuaţia lui Schrödinger (3.17) (vezi anexa C).

De aceea ca şi în mecanica clasică, trebuie să ne îndreptăm atenţia către teoria ansamblurilor (vezi capitolul 3) şi să utilizăm versiunea cuantică a teoremei lui Liouville (3.36). Mai mult, în mecanica cuantică trebuie să facem o distincţie între operatori, care acţionează asupra funcţiilor de undă, şi „superoperatori", care acţionează asupra operatorilor (sau matricelor). De exemplu, operatorul Liouville L acţionează asupra matricei densităţii ρ (vezi ecuaţiile (3.35) şi (3.36)) şi este deci un superoperator.

Operatorul entropiei M din mecanica cuantică este de asemenea un superoperator, deoarece acţionează asupra matricei densităţii. Dar el diferă fundamental de operatorul Liouville L din cauza diferenţei între stări pure şi amestecuri, introduse în capitolul 3 (vezi ecuaţiile (3.30) şi (3.32)). Operatorul L, descris în detaliu în anexa C, este un superoperator „factorizabil", ceea ce înseamnă că

* Acest capitol este cel mai specializat din carte. Cititorul nepregătit poate găsi un rezumat mai accesibil în capitolul 9.

atunci cînd acționează asupra lui ρ ce corespunde unei stări pure (adică unei funcții de undă bine definite), sistemul rămîne într-o stare pură, adică este reprezentat de o funcție de undă bine definită. Acest punct de vedere concordă cu ecuația lui Schrödinger (3.17), conform căreia o funcție de undă evoluează în timp spre altă funcție de undă. Pe de altă parte, M *nu* este „factorizabil"; el nu păstrează deosebirea dintre stări pure și amestecuri. Cu alte cuvinte, deosebirea dintre stări pure și amestecuri se pierde pentru sistemele în care apar procese ireversibile, descrise de o funcție Liapunov. Aceasta nu înseamnă că ecuația lui Schrödinger devine eronată — după cum nici ecuațiile lui Hamilton din mecanica clasică nu devin eronate —, dar distincția dintre stări pure și amestecuri (sau dintre funcții de undă și matrice de densitate) dispare.

Cînd M se poate introduce, putem proceda ca în mecanica clasică. Ca de obicei, integrarea peste spațiul fazelor este înlocuită ca operatorul „urmă" (vezi ecuația 3.32)) și expresia (7.18) devine

$$\Omega = \mathrm{Tr}\rho^{+}M\rho \geqslant 0, \tag{8.1}$$

cu

$$\frac{d\Omega}{dt} \leqslant 0.$$

Din nou, nu este întotdeauna posibil să găsim un operator M astfel încît cele două inegalități precedente să fie satisfăcute. Dacă hamiltonianul are un spectru discret, mișcarea funcției de undă (sau a lui ρ) este periodică. De aceea, existența unui spectru continuu este o condiție necesară.

Descrierea în detaliu a teoriei microscopice a proceselor ireversibile depășește scopul acestei cărți. Aici obiectivul este pur și simplu de a-l ajuta pe cititor să înțeleagă sensul fizic al conceptelor implicate. Mai întîi, vom stabili legătura dintre existența unei funcții Liapunov (ca de exemplu (expresia (8.1)) și abordarea lui Boltzmann, iar apoi vom considera cîteva aplicații la nivel calitativ. Am văzut de asemenea în capitolul 3 că mecanica cuantică convențională a dus la probleme nerezolvate, pe larg discutate în prezent. Aceste probleme pot fi privite într-o nouă perspectivă o dată ce ireversibilitatea este încorporată firesc în descrierea dinamică.

O nouă teorie a transformării

Să presupunem că am putea construi un operator M pentru mecanica clasică sau cuantică astfel încît expresia (7.18) sau (8.1) să reprezinte o funcţie Liapunov. Ne-am afla încă departe de ideile lui Boltzmann, deoarece aceste funcţii Liapunov implică operatorul M, care depinde de „dinamica" sistemului. Din contra, funcţia H a lui Boltzmann (ecuaţia (7.7)) este universală. Este remarcabil că putem utiliza pe M pentru a genera noi descrieri nehamiltoniene ale dinamicii. În cadrul acestor noi descrieri putem recupera ideea unei mărimi „universale" H. Într-adevăr, pentru a ne apropia mai mult de ideile lui Boltzmann, să reprezentăm operatorul entropiei M ca produsul dintre un operator T şi conjugatul său hermitic T^+. Această reprezentare este întotdeauna posibilă, deoarece M este pozitiv (T este „rădăcina pătrată" a lui M). Putem scrie deci

$$M = T^+T. \tag{8.2}$$

Păstrînd notaţia folosită în publicaţii anterioare (de exemplu, Prigogine şi alţii, 1978) scriem, în loc de T

$$\Lambda^{-1} \equiv T. \tag{8.3}$$

Substituţia definiţiilor (8.2) şi (8.3) în expresia (8.1) ne dă, dacă utilizăm şi definiţia hermicităţii (vezi definiţiile (3.11) şi (3.34"),

$$\Omega = \mathrm{Tr}\tilde{\rho}^+\tilde{\rho}, \tag{8.4}$$

cu noua densitate de transformare $\tilde{\rho}$, definită prin

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1}\rho. \tag{8.5}$$

Aceasta este un rezultat foarte interesant, deoarece expresia (8.4) este de acelaşi tip cu cea pe care am încercat s-o deducem din expresia (7.14), pentru a descrie experimentul de inversie a vitezelor. Observăm că această formă a funcţiei Liapunov poate exista numai într-o *nouă* reprezentare, obţinută din precedenta prin transformarea (8.5). Orice referinţă explicită la operatorul M din expresia (8.1) a dispărut prin transformare. Definiţia unei funcţii Liapunov nu este unică. Cînd expresia (8.4) este o funcţie Liapunov, toate funcţionalele convexe de ρ, ca de exemplu

$$\Omega = \mathrm{Tr}\tilde{\rho}\log\tilde{\rho},$$

sînt de asemenea funcţii Liapunov (vezi anexa A, în care se arată că $\tilde{\rho}$ satisface condiţia unui proces Markov).

Avem de a face cu o expresie care, ca și mărimea H a lui Boltzmann (expresia (7.7)), depinde numai de descrierea statistică a sistemului. Dacă cunoaștem starea sistemului, dată de $\tilde{\rho}$, îl putem evalua pe Ω. Acea stare particulară $\tilde{\rho}$ care conduce la un minimum al lui Ω acționează ca un atractor pentru celelalte stări. De aceea există o legătură strînsă între existența operatorului M și teoria transformării care implică operatorul Λ (vezi definiția (8.5)).

Să reconsiderăm proprietățile formale ale transformării expresiei (8.1) în expresia (8.4) (pentru detalii, vezi Prigogine, în pregătire). Mai întîi scriem ecuațiile de mișcare în noua reprezentare. Luînd în considerare definiția (8.5), obținem

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \Phi \tilde{\rho}, \tag{8.6}$$

unde

$$\Phi = \Lambda^{-1} L \Lambda. \tag{8.7}$$

Noua ecuație de mișcare este legată de cea inițială printr-o similitudine (vezi ecuația (3.13)). Ne așteptăm însă ca o transformare care permite includerea „ireversibilității" să poată fi mai mult decît o simplă schimbare de coordonate, exprimată printr-o transformare unitară. Pentru a clarifica acest punct, vom folosi soluția ecuațiilor de mișcare (ecuația (3.36)). Putem înlocui expresiile (8.1) prin inegalități mai explicite,

$$\Omega(t) = \mathrm{Tr}\rho^{+}(0) e^{itL} M e^{-itL} \rho(0) > 0, \tag{8.8}$$

$$\frac{d\Omega(t)}{dt} = -\mathrm{Tr}\rho^{+}(0) e^{itL} i(ML - LM) e^{-itL} \rho(0) \leqslant 0. \tag{8.9}$$

Utilizăm apoi expresia (8.5) pentru a efectua transformarea la noua reprezentare și a obține producția de entropie (expresia (8.9)),

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\mathrm{Tr}\tilde{\rho}^{+}(0) e^{i\Phi^{+}t} i(\Phi - \Phi^{+}) e^{-i\Phi t} \tilde{\rho}(0) \leqslant 0. \tag{8.10}$$

Aceasta implică condiția ca diferența dintre Φ și adjunctul său hermitic Φ^{+} să nu se anuleze,

$$i(\Phi - \Phi^{+}) \geqslant 0. \tag{8.11}$$

Vom nota prin urmare concluzia importantă că noul operator al mișcării care apare în ecuația Liouville transfor-

mată (8.6) *nu mai poate fi hermitic, așa cum era operatorul Liouville* L. Aceasta arată că trebuie să abandonăm clasa obișnuită a transformărilor unitare (expresia (3.11)) și să procedăm la o extindere a simetriei operatorilor mecanicii cuantice. Din fericire este ușor să determinăm clasa de transformări pe care trebuie să o considerăm acum. Valorile medii pot fi calculate atît în vechile, cît și în noile reprezentări. Rezultatul ar trebui să fie același. Cu alte cuvinte impunem ca

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr} A^{+} \rho = \mathrm{Tr} \tilde{A}^{+} \tilde{\rho}. \tag{8.12}$$

În acest sens, cele două reprezentări ale mecanicii cuantice ar trebui să fie într-adevăr *echivalente* (dacă nu ar fi, cel puțin una dintre ele ar face preziceri incorecte). Nici o informație experimentală existentă în prezent nu indică așa ceva.

Mai mult, interesul nostru este focalizat asupra transformărilor care depind explicit de opratorul Liouville. Aceasta este de altfel motivația fizică a teoriei. Am văzut în capitolul 7 că ecuațiile de tipul Boltzmann au o simetrie $L \to t$ violată. Noi vrem să realizăm această nouă simetrie prin transformarea noastră. Acest lucru se poate face numai considerînd transformarea dependentă, de L, $\Lambda(L)$. Densitatea ρ și observabilele au aceleași ecuații de mișcare, cu excepția faptului că L este înlocuit cu $-L$ (vezi ecuațiile (3.36) și (3.40)). Prin urmare pentru observabila A cerem ca

$$\tilde{A} = \Lambda^{-1}(-L) A. \tag{8.13}$$

Deci

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr} \tilde{A}^{+} \tilde{\rho} &= \mathrm{Tr} \{ [\Lambda^{-1}(-L) A]^{+} \Lambda^{-1} \rho \} = \\ &= \mathrm{Tr} \{ A^{+} [\Lambda^{-1}(-L)]^{+} \Lambda^{-1}(L) \rho \} \end{aligned} \tag{8.14}$$

și, prin identificare cu forma inițială a urmei, obținem

$$\begin{aligned} [\Lambda^{-1}(-L)]^{+} &= \Lambda(L), \\ \Lambda^{-1}(L) &= \Lambda^{+}(-L), \end{aligned} \tag{8.15}$$

care, în această formă, înlocuiește condiția uzuală, impusă transformărilor în mecanica cuantică și anume ca operatorii să fie unitari. Dacă Λ este independent de L, atunci transformarea este simplu o transformare unitară, dar acest caz nu ne interesează aici.

Nu este surprinzător că găsim o lege de transformare *neunitară*. Transformările unitare sînt foarte asemănătoare cu transformările de coordonate, care nu afectează fizica problemei. Indiferent de sistemul de coordonate, fizica sistemului rămîne nealterată. Acum însă ne ocupăm de un tip destul de diferit de problemă. Vrem să trecem de la un tip de descriere, cea dinamică, la alta, cea „termodinamică". De aceea ne trebuie un tip drastic de schimbare în reprezentare, exprimată de noua lege de transformare (ecuația (8.15)).

Această transformare este numită transformare unitară, stelată; trebuie introdusă o notație nouă*,

$$\Lambda^*(L) = \Lambda^+(-L). \tag{8.16}$$

Vom numi acest operator „hermitic stelat", asociat cu Λ („steaua" înseamnă totdeauna inversarea $L \to -L$, urmată de conjugare hermitică). Atunci ecuația (8.15) arată că pentru transformări unitare stelate, inversul transformării este egal cu conjugata sa hermitică stelată. După cum am explicat deja, ecuația (8.12) poate fi totdeauna satisfăcută de transformări unitare (ele pot fi regăsite dacă considerăm că Λ este independent de L). În plus trăsătura remarcabilă este că există o clasă bine definită de *transformări neunitare*, care satisface condiția de echivalență și conduce la o nouă formă a ecuațiilor de mișcare. Să reconsiderăm acum ecuația (8.7).

Noul operator dinamic Φ se obține printr-o similitudine din L, dar această similitudine este în funcție de un operator unitar stelat (nu de un operator unitar!). Ținînd seama de faptul că L este hermitic și că ecuațiile (8.15) și (8.16) sînt satisfăcute, obținem

$$\Phi^* = \Phi^+(-L) = -\Phi(L) \tag{8.17}$$

sau

$$(i\Phi)^* = i\Phi. \tag{8.18}$$

Operatorul mișcării este *hermitic stelat*. Acest fapt este binevenit! Într-adevăr, pentru a fi hermitic stelat un

* Există o interesantă analogie cu statistica cuantică, care se poate distinge prin $+1$ sau -1 în funcțiile de distribuție. Aici condiția de echivalență (ecuația (8.12)) conduce, de asemenea, la două clase de transformări: $\Lambda^+(L) = \Lambda^{-1}(+L)$. Alegerea semnului $+$ conduce la transformări unitare convenționale, pe cînd semnul $-$ conduce la reprezentări care descriu procese ireversibile.

operator trebuie să fie sau hermitic şi par la inversia lui L (adică nu-şi schimbă semnul cînd L este înlocuit cu $-L$) sau antihermitic şi impar (adică îşi schimbă semnul cînd L este înlocuit cu $-L$). De aceea un operator hermitic stelat poate în general fi scris astfel

$$i\Phi = (i\overset{p}{\Phi}) + (i\overset{i}{\Phi}). \tag{8.19}$$

Indicii „p" şi „i" se referă la părţile pară şi impară ale noului operator Φ al evoluţiei în timp. Condiţia de disipativitate (expresia (8.11)) care exprimă existenţa unei funcţii Liapunov Ω devine acum

$$i\overset{p}{\Phi} \geqslant 0. \tag{8.20}$$

Aceasta este partea pară, care dă „producerea de entropie".

Astfel am obţinut o nouă formă de ecuaţie microscopică (aşa cum era ecuaţia Liouville în mecanica clasică sau cuantică), dar această formă nouă prezintă în mod explicit o parte ce poate fi asociată cu o funcţie Liapunov. Cu alte cuvinte, ecuaţia

$$i\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} = (\overset{i}{\Phi} + \overset{p}{\Phi})\tilde{\rho}$$

conţine o parte *reversibilă* şi o parte *ireversibilă*. Distincţia termodinamică, macroscopică dintre procese reversibile şi ireversibile a fost încorporată în descrierea microscopică.

Ceea ce este atît de satisfăcător aici este că simetria obţinută în ecuaţia (8.21) este exact *simetria Boltzmann*. Aşa cum am văzut în ecuaţia de tip Boltzmann, partea de ciocnire este pară în L, iar cea de curgere este impară.

Sensul fizic este de asemenea similar. Termenul par conţine toate procesele ce contribuie la creşterea funcţiei Liapunov şi conduce sistemul spre echilibru. Aceste procese pot fi împrăştierea, producerea şi dezintegrarea particulelor, amortizarea şi aşa mai departe.

Pasul făcut cu ajutorul transformărilor neunitare este crucial. Trecem astfel de la o descriere dinamică prin traiectorii şi pachete de unde la o descriere cu ajutorul proceselor. Este uimitor cum diferite elemente ale acestei abordări concură la realizarea unui tablou ce unifică dinamica şi termodinamica. O dată ce am postulat existenţa funcţiei Liapunov (expresia (8.1)), urmează imediat existenţa unei reprezentări a dinamicii, caracterizată de o „simetrie $L-t$ violată".

Lanțul se prezintă astfel:
Operator microscopic al entropiei (M)
→ transformare neunitară (Λ)
→ operator hermitic stelat al evoluției (Φ)
(cu simetrie violată)

În cazuri simple (ca sisteme diluate sau sisteme cu interacțiuni slabe) noile ecuații de mișcare au o interpretare probabilistică simplă cu ajutorul lanțurilor Markov — din nou în spiritul intuiției lui Boltzmann (vezi Prigogine și alții, 1973 și anexa A). Dar în discuția noastră (vezi capitolul 7) dinamica este *primordială* — interpretarea fizică inclusiv aspectul ei probabilistic putînd fi o consecință a teoriei transformării.

A posteriori, este greu de imaginat modul în care conflictul dintre „existență" și „devenire" ar fi putut fi rezolvat altfel. În secolul al XIX-lea au existat controverse aprige între „energetiști" și „atomiști", primii pretinzînd că legea a doua distruge concepția mecanicistă a universului, iar cei din urmă că legea a doua ar putea fi reconciliantă cu dinamica, cu prețul unor „presupuneri suplimentare" ca de exemplu argumentele probabilistice. Acum se poate vedea mai clar ceea ce a însemnat reconcilierea. „Prețul" nu este mic, deoarece el implică o modificare cu efecte serioase a structurii dinamicii.

Construcția operatorului entropiei și teoria transformării. Transformarea brutarului

Am considerat pînă acum numai proprietățile formale ale lui M și legătura sa cu teoria transformării. Să aruncăm acum o privire fugară asupra construcției lui M și a transformării operatorului Λ. Acesta este prin el însuși un subiect vast și poate fi tratat aici numai la modul general, pentru a indica metodele ce trebuie utilizate (vezi anexele A și C).

Să considerăm mai întîi dinamica clasică. Trebuie, după cum am menționat de mai multe ori, să considerăm două situații diferite care conduc la tipul de „stabilitate slabă", în care ne putem aștepta ca funcția Liapunov să existe (vezi capitolul 2).

Pentru sisteme ergodice, Misra (1978) a arătat că amestecarea este o condiție necesară, iar curgerea K o condiție suficientă pentru existența operatorului microscopic al entropiei M. Așa cum am observat în capitolul 2, această clasificare a sistemelor dinamice este bazată pe proprietățile spectrale ale operatorului Liouville. Amestecarea presupune că L nu are alte valori proprii discrete decît zero, iar curgerea K presupune că toate valorile proprii ale lui L au aceeași multiplicitate. De notat că ergodicitatea singură nu este suficientă; operatorul Liouville L nu trebuie să aibă alte valori proprii decît zero, ceea ce corespunde echilibrului (vezi capitolul 2), astfel încît nu există mișcări periodice. Misra a arătat că în cazul curgerii K se poate asocia lui L un operator hermitic conjugat T, astfel încît comutatorul lor să fie constant,

$$-\mathrm{i}[LT] = -\mathrm{i}(LT - TL) = \mathbf{1}, \tag{8.22}$$

unde $\mathbf{1}$ este operatorul unitate. Urmează un argument de plauzibilitate (pentru demonstrație vezi Misra, 1978 și, pentru un exemplu de construcție, vezi anexa A). Pentru curgerea K putem recurge la o reprezentare în care operatorul L este reprezentat printr-un un număr; fie acesta λ. Găsim atunci un operator T, care, în aceeași reprezentare, va fi dat de derivata $\mathrm{i}(\partial/\partial\lambda)$.

În acest caz este foarte vizibil că abordarea noastră introduce o nouă complementaritate între dinamică și termodinamică, deoarece relația dată de ecuația (8.22) este formal similară cu cea dintre impuls și coordonată în teoria cuantică, întrucît ecuația (3.2) conduce la

$$[q_{\mathrm{op}}, p_{\mathrm{op}}] = q_{\mathrm{op}}p_{\mathrm{op}} - p_{\mathrm{op}}q_{\mathrm{op}} = \hbar\mathrm{i}. \tag{8.23}$$

Operatorul Liouville L corespunde formal unei derivate în raport cu timpul (vezi ecuația (2.12)). De aceea, operatorul conjugat T corespunde unui „timp" în sensul că reprezentarea

$$L \to \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t} \qquad T \to t \tag{8.24}$$

satisface relația de comutare (8.22). Cu alte cuvinte, putem adăuga dinamicii un operator T, reprezentînd un timp fluctuant, conform cu comentariile mai generale din capitolul 7. Un exemplu simplu este oferit de *transformarea brutarului*, numită astfel, deoarece evocă imaginea unui

aluat care crește. (Această transformare sau reprezentare este descrisă în detaliu în anexa A.) Să considerăm pătratul unitate din figura 8.1 a. Coordonatele x, y sînt definite de *modulul unitate*; cu alte cuvinte, toate punctele care nu se află în pătratul unitate sînt deplasate în el adăugînd sau scăzînd cantități întregi din coordonatele lor. De exemplu $(x, y) = (1,4,\ 2{,}3)$ este adus în pătratul unitate ca (0,4, 0,3).

Transformarea este efectuată la intervale de timp regulate (este o transformare discretă),

$$(x,y) \to \left(2x, \frac{1}{2}\, y\right) \mod 1, \text{ dacă } 0 \leqslant x < \frac{1}{2},$$

$$(x,y) \to \left[2x - 1, \frac{1}{2}\,(y+1)\right] \mod 1, \text{ dacă } \frac{1}{2} \leqslant x < 1.$$

Corespondența are o semnificație geometrică simplă. Dacă la momentul t_0 punctul fazei se află în x, y, atunci la $t_0 + \tau$ se află în punctul obținut prin aplatizarea pătratului într-un dreptunghi $1/2 \times 2$, tăierea și reasamblarea a acestuia pentru a forma un nou pătrat, ca în figura 8.1 b și c.

Deși aceasta nu este transformarea hamiltoniană, dinamică, ea poate fi folosită pentru a ilustra multe aspecte ale curgerilor hamiltoniene, deoarece ea conservă măsura. Transformarea brutarului conduce tocmai la situația descrisă în capitolul 7, în paragraful privitor la o nouă complementaritate. Fiecare regiune finită este scindată de transformare în regiuni separate.

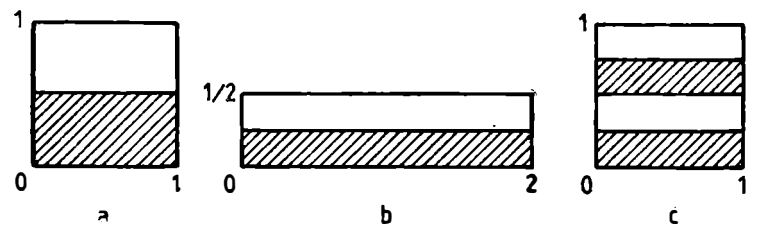


Fig. 8.1. Transformarea brutarului. Mai întîi un pătrat unitar (a) este aplatizat într-un dreptunghi de $\frac{1}{2} \times 2$ unități (b). Apoi el este refăcut pentru a forma un nou pătrat (c) în care zonele hașurate și albe sînt separate în patru regiuni în locul celor două din (a).

Operatorul T are în acest caz o semnificație simplă și anume: toate valorile sale proprii sînt întregi de la $-\infty$ la $+\infty$. Funcțiile proprii corespunzătoare corespund unor distribuții spațiale care sînt generate din distribuții standard într-un număr dat de etape. De exemplu, funcția proprie corespunzătoare lui 20 înseamnă că sînt necesare 20 de aplicări ale transformării brutarului pentru a o genera din distribuția corespunzătoare valorii proprii 0. O distribuție (mai precis excesul față de distribuția uniformă de echilibru) poate avea o vîrstă bine definită. Atunci ea este, prin definiție, funcție proprie a lui T. În general, o distribuție nu are o vîrstă bine definită, dar poate fi dezvoltată în serie de funcții cu vîrstă bine definită. Putem atunci vorbi de o vîrstă medie, de „fluctuația" vîrstei. Analogia cu mecanica cuantică este izbitoare. Mai multe detalii se pot găsi în anexa A.

O dată cunoscut T, putem lua pentru M un operator care este o funcție descrescătoare de T. Putem atunci obține o funcție Liapunov (sau o mărime H), care ia valoarea minimă la echilibrul microcanonic. Sensul distribuției microcanonice este foarte simplu: indiferent de precizia observației (presupunînd numai că este *finită*), aplicările succesive ale transformării brutarului conduc la o distribuție care este uniformă (neomogenitatea se află sub scala observației). Este remarcabil că într-un caz atît de simplu putem într-adevăr introduce o funcțională Liapunov care variază monoton pînă la atingerea distribuției uniforme definită în acest sens. Nu este nevoie de nici o limită termodinamică pentru un sistem mare.

Mai mult, pornind de la M, putem introduce o transformare neunitară Λ pentru a obține o funcție Liapunov *universală*. Conform cu definiția (8.5) scriem

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1}\rho, \tag{8.25}$$

cu

$$\Lambda^{-1} = M^{1/2}(T). \tag{8.26}$$

Putem observa acum ce înseamnă dependența $\Lambda(L)$. Transformarea Λ depinde de T, care depinde el însuși de L prin regula de comutare (8.22). Inversia lui L înseamnă de asemenea inversia lui T,

$$\Lambda(-L) = \Lambda(-T). \tag{8.27}$$

Am văzut că Λ este un operator unitar stelat, care satisface ecuația (8.15). Deoarece T și $M(T)$ sînt hermitici, această condiție se reduce la

$$\Lambda^{-1}(L) = \Lambda(-L). \tag{8.28}$$

Inversîndu-l pe L obținem transformarea inversă. Astfel de transformări sînt bine cunoscute în fizică. De exemplu, transformarea Lorentz din relativitatea restrînsă aparține acestei clase (cînd inversăm viteza relativă între doi observatori, obținem transformarea inversă).

În anexa A se verifică faptul că $\tilde{\rho}$ are toate proprietățile unei funcții de distribuție (în primul rînd este pozitivă)*. Este esențial că pentru a obține funcționala Liapunov universală, trebuie să efectuăm o schimbare de variabile, o schimbare a scalei care implică proprietățile dinamice ale sistemului.

Să ne concentrăm acum asupra celui de al doilea caz în care ne așteptăm să întîlnim stabilitatea slabă; cu alte cuvinte asupra catastrofei Poincaré.

Operatorul entropie și catastrofa Poincaré

În acest caz construcția lui M și Λ este o operație mai grea. Este intresant că acest caz a fost primul studiat de grupul din Bruxelles (vezi Prigogine și colab, 1973). O trecere în revistă a fost publicată recent de Alkis Grecos și subsemnatul (Prigogine și Grecos, 1977). Dificultatea suplimentară provine din faptul că avem nevoie nu numai de hamiltonianul H (sau de operatorul Liouville, L) dar și de descompunerea lui H în H_0 „neperturbat" și „perturbația" V (vezi ecuația (2.35)). Această descompunere se efectuează cel mai elegent prin introducerea operatorilor de proiecție, hermitici, ortogonali P și Q, astfel încît

$$P + Q = 1, \quad P = P^2, \quad Q = Q^2, \quad PQ = QP = 0. \tag{8.29}$$

* Mai mult, după cum se arată în anexa A (cel puțin pentru clasa de sisteme dinamice studiată aici), putem alege pe Λ astfel încît $\tilde{\rho}$ să satisfacă o ecuație a lanțului Markov. Aceasta dovedește că schema statistică poate fi similară cu cea dinamică. Cu alte cuvinte, tranziția de la descrierea deterministă la cea probabilistică nu implică nici o pierdere de informație.

Cu ajutorul acestor operatori,

$$PH = H_0, \qquad QH = V. \tag{8.30}$$

Acum putem descompune pe L și pe rezolvantul său $(L-z)^{-1}$ folosind acești operatori. Prin definiție,

$$\frac{1}{L-z} = P\frac{1}{L-z}P + P\frac{1}{L-z}Q + Q\frac{1}{L-z}P + Q\frac{1}{L-z}Q. \tag{8.31}$$

După o prelucrare simplă, se obține identitatea

$$P = \frac{1}{L-z}P = \frac{1}{PLP + \Psi(z) - z}, \tag{8.32}$$

cu

$$\Psi(z) = -PLQ\frac{1}{QLQ-z}QLP, \tag{8.33}$$

în care $\Psi(z)$ este așa-numitul operator de ciocnire. El joacă rolul central în această tratare.

Ne interesează în mod special comportarea lui $\Psi(z)$ pentru $z \to 0$, deoarece aceasta determină comportarea asimptotică a funcției de distribuție (adică limita lui $\rho(t)$ pentru $t \to \infty$). Mai precis, se poate arăta că ecuațiile cinetice tradiționale, ca de exemplu ecuația lui Boltzmann (sau forma ei cuantică, ecuația lui Pauli), pot fi deduse din așa-numita ecuație principală pentru o distribuție de viteze cu N particule, ρ_0, scrisă sub forma

$$i\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \Psi(0)\rho_0, \tag{8.34}$$

în care $\Psi(0)$ este limita lui $\Psi(z)$ pentru $z \to 0$. Existența ecuațiilor cinetice este de aceea legată strîns cu limita nenulă $\Psi(0)$ a operatorului de ciocnire dependent de z, $\Psi(z)$.

Trăsătura remarcabilă este că $\Psi(0)$ apare de asemenea în teoria invarianților dinamici, în legătură cu teorema lui Poincaré. Să presupunem că operatorul de proiecție P realizează proiecția pe spațiul invarianților, corespunzător mișcării neperturbate, datorate lui H_0. Cînd introducem perturbația V, sperăm să „prelungim" acest invariant cu unul nou; fie acesta Φ, care satisface condiția (2.33) ($L\Phi = 0$) și care ne așteptăm să aibă atît o parte P cît și o parte Q,

$$\Phi = P\Phi + Q\Phi.$$

Utilizînd însă definiţia lui $\Psi(z)$, se poate arăta că această relaţie este posibilă numai dacă este satisfăcută condiţia (vezi de exemplu Prigogine şi Grecos, 1977).

$$\Psi(0)P\Phi = 0. \qquad (8.35)$$

Dacă $\Psi(0)$ se anulează, ecuaţia (8.35) poate fi evident totdeauna satisfăcută şi invarianţii lui H_0 pot fi extinşi în invarianţii lui H. Pe de altă parte, atunci cînd ne ocupăm de ceea ce am numit în capitolul 2 „catastrofa lui Poincaré", invarianţii lui H_0 nu pot fi extinşi în invarianţi ai lui H (cu excepţia lui H însuşi sau a funcţiilor de H) şi aceasta implică că $\Psi(0)$ este diferit de zero.

Faptul că $\Psi(0)$ apare *atît* în ecuaţiile cinetice de tip Boltzmann (ecuaţia (8.34)), *cît şi* în teoria extinderii invarianţilor (ecuaţia (8.35)) este de o importanţă deosebită. Aceasta arată că ecuaţiile cinetice ale lui Boltzmann îşi au originea *nu* în proprietăţile ergodice (sau în proprietăţi mai puternice, ca de exemplu amestecarea sau curgerile K), ci în catastrofa lui Poincaré. Ar fi trebuit să ne aşteptăm la această comportare. Teoria ergodică se ocupă cu operatorul Liouville numai ca un *tot*. Nu apare niciodată o descompunere într-o parte corespunzînd mişcării libere (datorată hamiltonianului neperturbat, H_0) şi ciocnirilor (datorată interacţiunii V).

Există totuşi situaţii limită ca cea pentru sfere rigide în care potenţialul V este singular (este zero sau infinit!). Astfel de cazuri ar cere să începem cu teoria ergodică pentru a deduce ecuaţiile cinetice. În ciuda acestui efort deosebit, problema se află încă într-o fază cu totul preliminară.

De asemenea este interesant că în sisteme simple poate fi satisfăcută condiţia

$$\Psi(0) \neq 0.$$

Fie de exemplu hamiltonianul

$$H = \omega J + \lambda V \sin \alpha,$$

în care ω este o frecvenţă neperturbată, iar J variabila de acţiune pentru mişcarea neperturbată ($\lambda = 0$). Calculăm $\Psi(0)$ (vezi anexa B) şi observăm că se anulează pentru fiecare valoare finită a lui λ. Dacă luăm însă întîi limita $\lambda \to \infty$ (sau $\omega \to 0$), atunci $\Psi(0)$ nu se mai anulează. Acest fapt nu este surprinzător: dacă $\omega = 0$, α devine

noua variabilă de „acțiune" (sau constantă de mișcare) care este situată în spațiul ortogonal pe operatorul de proiecție P. Mai multe detalii se găsesc în anexa B.

Faptul că $\Psi(0)$ nu se anulează este însă o condiție necesară, dar nu și suficientă pentru construcția operatorilor M sau Λ. Avem nevoie de condiții mai puternice, legate de comportarea ecuației de dispersie.

$$\Psi(z) - z = 0. \tag{8.36}$$

Această ecuație trebuie să admită rădăcini complexe. A fost dezvoltată o metodă specială, numită „subdinamica" pentru a trata acestă problemă (vezi de exemplu Prigogine și Grecos, 1977). Un exemplu scurt va fi dat în paragraful următor.

În concluzie vom sublinia următoarele: construcția operatorului Liapunov M al transformării neunitare Λ nu presupune un singur mecanism la nivelul ecuației dinamice. Pot fi implicate diferite mecanisme, elementul important fiind faptul că ele conduc la o astfel de complexitate la nivel microscopic, încît conceptele de bază asociate cu traiectoria sau cu funcția de undă trebuie înlocuite cu un ansamblu statistic.

Interpretarea microscopică a principiului al doilea al termodinamicii. Moduri colective

O funcție Liapunov care satisface expresiile (8.1) nu poate încă fi identificată cu funcția entropie termodinamică. Ea încă corespunde unui concept dinamic, pur, aplicabil chiar la clase de sisteme dinamice „mici". De asemenea, nici M și nici Ω nu sînt unic definite. Pentru identificarea lui Ω cu entropia macroscopică trebuie introduse presupuneri suplimentare. Mai precis, dintre toate procesele ireversibile trebuie reținute numai unele ce au o semnificație macroscopică simplă. Este într-adevăr remarcabil că printre procesele care conduc un sistem spre echilibru unele au o universalitate remarcabilă și corespund scării macroscopice a timpului. Acestea sînt modurile așa-numite hidrodinamice, care corespund evoluției mărimilor conservate ca numărul de particule, impulsul și

energia (Forster, 1975). Acest punct de vedere poate fi ilustrat cu ajutorul unui sistem a cărui densitate este neuniformă. Densitatea de exces este reprezentată în figura 8.2.

Deoarece o particulă nu poate dispărea (nu există reacții chimice), uniformitatea va fi atinsă printr-un proces lent de difuzie. Modelul simplu al mișcării browniene, prezentat în capitolul 1, arată că media pătratului deplasării este proporțională cu timpul,

$$\langle r^2 \rangle \sim Dt. \tag{8.37}$$

Ne așteptăm ca neomogenitatea să dispară cînd distanța parcursă de particule este de ordinul lungimii de undă a perturbației (8.37). Ca rezultat, ordinul de mărime al timpului necesar pentru a distruge fluctuația de densitate va fi

$$\tau \sim \frac{\lambda^2}{D}. \tag{8.38}$$

Prin urmare, acest timp devine mare cînd lungimea de undă crește. Acest tip de proces este asemănător cu cele din hidrodinamica clasică. Ele sînt procese *colective*, deoarece implică un număr mare de particule (cînd lungimea de undă este macroscopică). Aceste procese colective includ procese atît reversibile, cît și ireversibile, ca de exemplu propagarea undelor și amortizarea. Ca urmare ecuațiile de tip (8.21) sînt foarte potrivite, deoarece separă aceste două părți.

Pentru a construi operatorul entropiei și funcția de transformare trebuie să introducem, ca și în paragraful anterior, operatorul de ciocnire $\Psi(z)$, dar trebuie să păstrăm în ecuațiile de dispersie numai modurile de timp lung. Mary Theodosopulu și Alkis Grecos au realizat aceasta

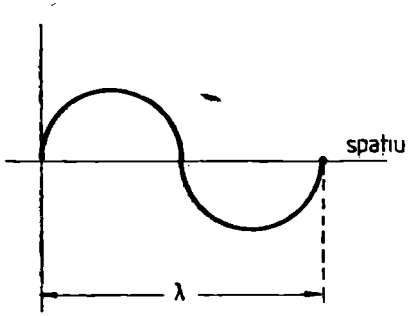


Fig. 8.2. Densitatea de exces în funcție de distanță.

recent (1978); ei au arătat că funcția Liapunov (expresia (8.1)) devine atunci tocmai entropia macroscopică, funcția Liapunov, dată în ecuația (4.30) (vezi Theodosopulu, Grecos și Prigogine, 1978). Mai mult, momentele ecuației de mișcare (8.21) sînt analoagele microscopice ale ecuațiilor hidrodinamicii macroscopice.

Aceste rezultate sînt în cea mai mare măsură satisfăcătoare. S-a realizat astfel o punte între fizica microscopică și cea macroscopică. Funcția Liapunov microscopică, introdusă în descrierea dinamică, dobîndește în acest caz un sens macroscopic direct. Singurele presupuneri necesare pentru a obține ecuațiile liniarizate ale hidrodinamicii sînt forțele de distanță scurtă și abaterile mici de la echilibru.

Rezultate similare obținute din ecuația lui Boltzmann sînt cunoscute de multă vreme pentru gaze diluate. Este interesant faptul că, în conformitate cu generalitatea preliminată a principiului al doilea, termodinamica de neechilibru, cel puțin în domeniul liniar, poate fi dedusă din teoria statistică, independent de orice presupunere privind densitatea sistemului.

Rămîn însă nerezolvate probleme importante. Nu știm încă dacă principiul al doilea se aplică la interacțiunile gravitaționale. Este oare principiul al doilea valabil numai pentru o stare gravitațională dată (sau variabilă „lent")? Putem include gravitația? Ne aflăm la frontiera cunoașterii noastre, dar sperăm ca, pe măsură ce începem să înțelegem mai precis ireversibilitatea, ca un mecanism care violează simetria, să fim capabili să realizăm progrese.

Acum ne vom concentra atenția asupra unei probleme fundamentale în care formalismul introdus va avea probabil aplicații interesante. După cum s-a menționat, fiecare proces de măsurare include un element de ireversibilitate. Măsurătoarea trebuie să mărească entropia. Astfel se poate vedea că aparatul trebuie să aibă o astfel de dinamică încît să admită operatorul M, ceea ce impune după cum am văzut, conceptul de stabilitate slabă și cere ca în acest caz traiectoria în sens dinamic să *nu mai fie o observabilă*, deoarece nu o mai putem extrapola din cunoștințele noastre limitate despre spațiul fazelor.

Complementaritatea dintre dinamică și termodinamică apare aici într-un mod deosebit de surprinzător: fie există o funcție Liapunov, în care caz sistemul nu este „pur"

dinamic, descris de traiectorii bine definite, ci numai prin funcţii de distribuţie statistice, fie nu există nici o funcţie Liapunov şi sistemul este descris de traiectorii.

Cu toate acestea, aşa cum este arătat în anexa C, principala concluzie rămîne adevărată: sistemele cuantice pentru care poate fi definit operatorul microscopic al entropiei M sînt astfel încît distincţia dintre stări pure şi amestecuri dispare.

Particule şi disipare. Un microcosmos nehamiltonian

Aşa cum am menţionat mai sus, interesul suscitat de ecuaţia (8.21) provine din legătura sa directă cu principiul al doilea prin intermediul inegalităţii (8.20). Această legătură se referă la o întrebare fundamentală, ce rămîne fără răspuns, în ciuda atenţiei de care s-a bucurat. Cum este conceptul de particulă elementară legat de cel de interacţiune?

Referindu-ne la exemplul electronilor şi fotonilor care interacţionează, menţionat în capitolul 3, începem în general folosind un hamiltonian ce implică particule „nude" (electroni şi fotoni), şi o interacţiune. Aceste particule „nude" nu pot fi cele „fizice". Datorită interacţiunii electromagnetice dintre electroni şi fotoni, un electron este totdeauna înconjurat de un nor de fotoni. Electronul nud (fără fotoni) este numai un concept formal. Efectuăm apoi un „proces de renormare", în care o parte din interacţiune este utilizată pentru a modifica caracteristicile fizice ale particulei, ca de exemplu masa sau sarcina sa. Dar unde vom opri acest proces? Chiar după ce sistemul a fost renormalizat sîntem confruntaţi cu „dilema hamiltonianului": fie nu există particule bine definite (deoarece energia se află parţial „între" electroni şi fotoni), fie nu există particule care nu interacţionează (în reprezentarea în care hamiltonianul total este diagonal.)

Există o ieşire din impas? Important este că acum avem o a treia descriere cu ajutorul proceselor (vezi figurile 2.5 şi 8.3). Electronii şi fotonii participă la procese fizice ca împrăştierea, emisia şi absorbţia de fotoni. Aceste pro-

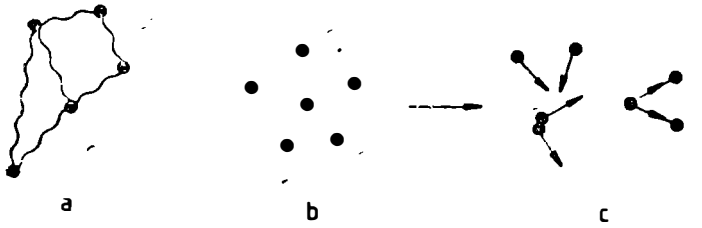


Fig. 8.3. Trei descrieri ale unui sistem: (a şi b) cele două imagini hamiltoniene; (c) descriere în funcţie de procese.

cese conduc sistemul total (electroni plus fotoni) spre echilibru. Mai mult, aceste procese sînt „reale"; ele sînt o parte a evoluţiei universului fizic. Ele *nu* vor fi cu certitudine transformate de nici o schimbare de reprezentare. De aceea indiferent de descriere, aceasta trebuie obţinută printr-o transformare unitară, stelată, ce conduce la condiţia de disipativitate (8.20).

Dar toate acestea nu pot fi suficiente; există familii de transformări unitare, stelate, care satisfac toate condiţia (8.20). Alegerea uneia dintre ele este o problemă similară cu regulile de cuantificare Born—Heisenberg—Jordan, menţionate în capitolul 3. Acestea din urmă se află considerînd toate transformările *unitare* şi alegînd-o pe aceea care conduce la forma diagonală a operatorului lui Hamilton. În problema noastră avem de asemenea nevoie de o regulă de cuantificare, o regulă nouă, pentru selectarea transformărilor unitare, stelate. În continuare vom descrie modul de formulare a unei asemenea reguli; după cum este de aşteptat, vom face uz de superoperatori.

Să ne amintim că operatorul Liouville corespunde unui comutator (vezi ecuaţia (3.35)),

$$L\rho = H\rho - \rho H. \tag{8.39}$$

Putem însă introduce un „anticomutator",

$$\mathcal{K}\rho = \frac{1}{2}\,[H\rho - \rho H]. \tag{8.40}$$

Cele două mărimi L şi $\mathcal{K}$ sînt *superoperatori* (amintiţi-vă că operatorii obişnuiţi acţionează asupra funcţiilor de

undă, pe cînd L și $\mathcal{K}$ acționează asupra operatorilor. Valoarea medie a energiei poate fi scrisă în funcție de noua mărime $\mathcal{K}$ ca (vezi ecuația (3.38))

$$\langle H \rangle = \mathrm{Tr} H\rho = \frac{1}{2} \mathrm{Tr}(H\rho + \rho H) = \mathrm{Tr}\mathcal{K}\rho. \quad (8.41)$$

Aplicăm acum transformarea Λ atît lui L, cît și lui $\mathcal{K}$. Obținem atunci nu numai ecuația (8.7) ci și relația

$$\tilde{\mathcal{K}} = \Lambda^{-1}\mathcal{K}\Lambda. \quad (8.42)$$

Acum căutăm un Λ astfel încît să fie satisfăcută ecuația (8.20) și încît, în plus, ecuația (8.41) să se poată scrie ca

$$\langle H \rangle = \sum_i \tilde{E}_i \tilde{\rho}_{ii}. \quad (8.43)$$

Atunci $\tilde{E}_i$ pot fi privite ca nivelele de energie asociate cu sistemul. Obținem atunci cea mai convenabilă descriere a sistemului: el evoluează conform cu principiul al doilea (inegalitatea (8.20)) și totuși particulele pot fi caracterizate prin energii bine definite.

Metoda folosită poate fi rezumată după cum urmează: în mecanica cuantică convențională atît nivelele de energie (ecuația (3.16)), cît și evoluția în timp (ecuația (3.17)) sînt determinate de aceeași mărime, operatorul hamiltonian (H_{op}). Aceasta este un tip remarcabil de „degenerare", caracteristică mecanicii cuantice. După tranziția Λ însă, formalismul superoperatorului ne permite să obținem doi operatori diferiți: Φ pentru evoluția în timp (vezi expresia (8.2)) și $\tilde{\mathcal{K}}$ pentru determinarea nivelelor de energie. Astfel degenerarea este ridicată pentru sistemele în care se poate defini o transformare unitară stelată Λ, care conduce la o reprezentare Liapunov.

Metoda este cu totul nouă (Prigogine și George, 1978; George și colab., 1978). Ea a fost aplicată cu succes la un model foarte simplu („modelul lui Friedrichs"), dar trebuie încă studiată generalitatea sa. Motivele pentru care o menționăm aici sînt următoarele: ea evită dificultățile tehnice, menționate în capitolul 3, și permite obținerea unei descompuneri strict exponențiale (timpul de viață este un element de matrice a lui $\hat{\Phi}$). În plus este în joc întreg conceptul de „particule elementare"!

Ordinea clasică era următoarea: particulele mai întîi, iar apoi principiul al doilea — existența înaintea devenirii! Este posibil ca atunci cînd ajungem la nivelul particulelor elementare lucrurile să se schimbe și să introducem *mai întîi* principiul al doilea, înainte de a fi capabili să definim entitățile. Oare înseamnă aceasta că devenirea trece înaintea existenței? Aceasta ar reprezenta desigur o abatere radicală de la modul clasic de gîndire. Dar, la urma urmei o particulă elementară nu este, contrar numelui, un obiect „dat"; trebuie să o construim, iar în această construcție nu este improbabil ca *devenirea* — participarea particulelor în evoluția lumii fizice — să poată juca un rol esențial.

CAPITOLUL 9

LEGILE SCHIMBĂRII

Dilema lui Einstein

Scriu acest capitol în 1979, anul centenarului lui Einstein. Nimeni n-a adus contribuţii mai importante la teoria statistică a materiei, îndeosebi la teoria fluctuaţiilor, decît Einstein. Prin inversarea formulei lui Boltzmann (1.10), Einstein a dedus probabilitatea unei stări macroscopice în funcţie de entropia asociată cu ea. Acest pas s-a dovedit decisiv pentru întreaga teorie macroscopică a fluctuaţiilor (de interes special în vecinătatea punctelor critice). Relaţia lui Einstein este un element fundamental în demonstrarea relaţiilor de reciprocitate ale lui Onsager (ecuaţia (4.20)).

Descrierea mişcării browniene de către Einstein (discutată pe scurt în capitolul 1) a fost primul exemplu de „proces aleatoriu". Interesul suscitat de ea este departe de a se fi epuizat chiar în zilele noastre. Modelarea reacţiilor chimice prin lanţuri Markov, descrisă în capitolul 6, este o extindere a aceluiaşi raţionament.

În fine, Einstein a fost primul care a recunoscut sensul general al constantei lui Planck h, care conduce la dualismul undă—particulă. Einstein s-a preocupat de radiaţia electromagnetică. Cu douăzeci de ani mai tîrziu, de Broglie a extins relaţiile lui Einstein la materie. Cercetările lui Heisenberg, Schrödinger şi alţii au plasat aceste idei într-un cadru matematic. Dacă materia este atît undă, cît şi particule, ideea de traiectorie a determinismului clasic se pierde. Ca rezultat, teoria cuantică poate face numai preziceri statistice (vezi capitolul 3 şi anexa D). Pînă la capătul zilelor sale Einstein s-a opus ideii că astfel de consideraţii statistice corespund trăsăturilor obiective ale naturii. Scrisoarea sa către Max Born (vezi Einstein, 1969) este bine cunoscută; el scria:

Dumneavoastră credeţi într-un Dumnezeu care joacă zaruri şi eu cred în lege şi ordine completă, într-o lume care există obiectiv, pe care

eu încerc să o înțeleg pe o cale nesăbuit de speculativă. Eu *cred* ferm, dar sper că cineva va descoperi o cale mai realistă sau mai curînd o bază mai tangibilă decît am avut eu șansa să descopăr. Chiar și marele succes inițial al teoriei cuantice nu mă determină să cred în jocul fundamental cu zarurile, deși sînt conștient pe deplin că în interpretarea colegilor dumneavoastră aceasta este o consecință a senilității.

De ce a adoptat Einstein un punct de vedere atît de categoric în privința timpului și caracterului aleatoriu? De ce a preferat izolarea intelectuală oricărui compromis în aceste probleme?

Printre documentele cele mai mișcătoare legate de viața lui Einstein se află colecția de scrisori pe care Einstein le-a schimbat cu vechiul său prieten Michele Besso (Einstein, 1972). Einstein era de obicei foarte reticent cînd era vorba despre el însuși, dar Besso era un caz special. Se cunoșteau de mult, de la Zürich, cînd Einstein avea șaptesprezece ani, iar Besso douăzeci și trei. Besso a avut grijă de prima soție a lui Einstein și copii lor la Zürich, în vremea cînd Einstein lucra la Berlin. Deși afecțiunea ce i-a legat pe Besso și Einstein a rămas profundă, interesele lor au devenit divergente peste ani. Besso s-a implicat tot mai mult în literatură și filosofie, în însuși sensul existenței umane. El știa că pentru a obține un răspuns de la Einstein trebuia să abordeze probleme de natură științifică, dar interesul lui rămînea tot mai mult în alte domenii. Prietenia lor a durat toată viața; Besso a murit numai cu cîteva luni înaintea lui Einstein în 1955. Pentru noi este interesantă mai ales ultima parte a corespondenței lor, dintre 1940 și 1955.

Besso revenea mereu la problema timpului. Ce este ireversibilitatea? Care este legătura acesteia cu legile fundamentale ale fizicii? Einstein răspundea cu răbdare de fiecare dată că ireversibilitatea este o iluzie, o impresie subiectivă care-și are originea în condiții inițiale excepționale. Besso rămînea nesatisfăcut. Ultimul său articol științific a apărut în *Archives des Sciences*, publicat în Geneva. La optzeci de ani a prezentat o tentativă de reconciliere a relativității generale și ireversibilității timpului. Lui Einstein nu i-a plăcut încercarea sa: „Te afli pe un teren alunecos" i-a scris el. „Nu există ireversibilitate în legile fundamentale ale fizicii. Trebuie să accepți ideea că timpul subiectiv, cu accentul său pe prezent, nu are semnificație obiectivă". Cînd Besso a murit, Einstein i-a scris o scrisoare emoționantă văduvei sale și fiului său: „Michele m-a precedat cu puțin în părăsirea acestei lumi

stranii. Nu este important. Pentru noi care sîntem fizicieni convinşi, distincţia dintre trecut, prezent şi viitor este numai o iluzie, oricît ar fi ea de persistentă."

Einstein credea în zeul lui Spinoza, un zeu identificat cu natura, un zeu al supremei raţionalităţi. În această concepţie nu există loc pentru creaţie liberă, pentru întîmplare, pentru libertate umană. Orice întîmplare, orice element aleatoriu ce par să existe sînt numai aparenţe. Dacă ne închipuim că acţiunile noastre sînt libere, aceasta se datoreşte ignoranţei în ceea ce priveşte motivaţia lor.

Unde ne aflăm azi? Cred că progresul principal care a fost realizat este că am început să înţelegem că probabilitatea nu este în mod necesar asociată cu ignoranţa, că distanţa dintre descrierea deterministă şi cea probabilistă este mai mică decît credeau contemporanii lui Einstein şi însuşi Einstein. Poincaré (Poincaré, 1914) arătase deja că la aruncarea zarurilor, cînd folosim probabilitatea pentru prezicerea rezultatului, nu înseamnă că nu putem aplica conceptul de traiectorie. Mai curînd tipul de sistem este astfel încît, în fiecare interval de condiţii iniţiale, oricît de mic dorim, la fiecare faţă a zarului ajunge un număr egal de traiectorii. Aceasta este o versiune simplă a problemei instabilităţii dinamice, care a fost discutată de mai multe ori (capitolele 2, 3, 7 şi 8). Înainte de a reveni la ea, să aruncăm o privire la legile schimbării pe care le-am descris.

Timpul şi schimbarea

În capitolul 1 am prezentat metodele de descriere a schimbării, care au fost dezvoltate de-a lungul cîtorva decenii. Putem distinge trei clase: metode macroscopice, care tratează evoluţia valorilor medii, ca legea lui Fourier, cinetica chimică etc.; metode stochastice, ca lanţurile Markov; şi mecanica clasică sau cuantică.

În anii din urmă au ieşit la iveală unele trăsături neaşteptate, în primul rînd bogăţia neaşteptată a descrierii macroscopice, mai ales în situaţii neliniare, depărtate de echilibru. Pentru ilustrare citez ecuaţiile de reacţie-difuzie, considerate în capitolul 5. Chiar şi exemple simple pot conduce la bifurcaţii succesive şi structuri diferite ale spaţiu-timpului. Aceasta limitează drastic puterea de

unificare a descrierii macroscopice și arată că ea nu poate furniza prin sine însăși o descriere coerentă a evoluției în timp. Într-adevăr toate ramurile reprezentate în figura 5.2 satisfac condițiile la limită adecvate (spre deosebire de problemele clasice din teoria potențialului, în care pentru condiții la limită date există o soluție unică). În plus, ecuațiile macroscopice nu dau informații despre ceea ce se întîmplă în punctele de bifurcație. Ce devin fracțiunile sistemelor dacă urmăm o istorie dată a bifurcațiilor?

De aceea trebuie să recurgem la teoria stochastică, de exemplu la lanțurile Markov. Dar și aici apar trăsături specifice. Deosebit de interesantă este relația strînsă dintre fluctuații și bifurcații (vezi capitolul 6) care conduce la modificări adînci în rezultatele clasice ale teoriei probabilității. Legea numerelor mari nu mai este valabilă în vecinătatea bifurcațiilor, iar unicitatea soluției ecuațiilor principale liniare pentru distribuția de probabilitate se pierde (vezi paragraful asupra tranzițiilor de fază de neechilibru din capitolul 6).

Legătura dintre metodele stochastice și cele macroscopice este totuși clară. Tocmai atunci cînd mărimile medii nu satisfac ecuații închise, ceea ce se întîmplă în apropierea punctelor de bifurcație, trebuie să utilizăm aparatul complet al teoriei statistice. Relația dintre metodele macroscopice sau stochastice și cele dinamice rămîne totuși o problemă interesantă. Problema a fost studiată în trecut din multe puncte de vedere. De exemplu, în admirabila sa carte *The Nature of Physical World* (1958, p. 75) Arthur Eddington a introdus o distincție între „legi primare", care comandă comportarea particulelor individuale, și legi secundare, ca principiul creșterii entropiei, care se aplică numai colecțiilor de atomi sau molecule.

Eddington a recunoscut pe deplin importanța entropiei. El scria (p. 103): „Din punctul de vedere al filosofiei științei concepția asociată cu entropia trebuie așezată, cred, printre marile contribuții ale secolului al XIX-lea la gîndirea științifică. Ea a marcat o reacție la punctul de vedere după care tot ceea ce focalizează atenția științei este descoperit prin disecția microscopică a obiectelor".

Cum pot coexista legile „primare" cu cele „secundare"? „N-ar fi surprinzător, scria Eddington (p. 89), dacă într-o reconstrucție a schemei fizicii, pe care ne-o impune acum teoria cuantică, legile secundare ar deveni baza, iar cele primare ar fi eliminate".

Teoria cuantică joacă cu certitudine un rol, deoarece ne obligă să renunțăm la ideea traiectoriilor clasice. Dar din punctul de vedere al legăturii cu principiul al doilea, pare să fie de importanță fundamentală conceptul de instabilitate, care a fost discutat în repetate rînduri. Structura ecuațiilor de mișcare cu „caracter aleatoriu" la nivel microscopic apare ca ireversibilitate la nivel macroscopic. În acest sens, semnificația ireversibilității a fost deja anticipată de Poincaré (1921) care scria:

„În concluzie, folosind limbajul obișnuit, principiul conservării energiei (sau principiul lui Clausius) poate avea o singură semnificație și anume că există o proprietate comună tuturor posibilităților; dar în ceea ce privește ipoteza deterministă, există o singură posibilitate și legea nu mai are nici o semnificație. Pe de altă parte, conform cu ipoteza nedeterministă, legea ar avea un sens, chiar dacă ar fi luată într-un sens absolut; ea ar apărea ca o limitare a libertății. Aceste cuvinte însă îmi amintesc că fac digresiuni și că sînt pe punctul de a părăsi domeniul matematicii și fizicii".

Încrederea lui Poincaré într-o descriere deterministă, fundamentală era prea fermă pentru a lua în serios o descriere statistică a naturii. Situația este cu totul diferită pentru noi. Mulți ani după ce a fost scris fragmentul de mai sus, încrederea noastră în descrierea deterministă a fost zdruncinată atît la nivel microscopic, cît și la cel macroscopic. Nu mai respingem cu oroare astfel de concluzii îndrăznețe.

Mai mult, vedem că într-un sens punctul nostru de vedere reconciliază concluziile lui Boltzmann și ale lui Poincaré. Boltzmann, îndrăznețul fizician revoluționar, a cărui gîndire se baza pe o intuiție fizică extraordinară, a ghicit tipul de ecuație care ar fi putut descrie evoluția materiei la nivel microscopic și cu toate acestea ar fi putut include procesele ireversibile. Poincaré, cu puterea lui de pătrundere matematică, nu putea fi satisfăcut numai cu argumente intuitive, dar el a văzut clar singura direcție în care poate fi găsită o soluție. Am convingerea că metodele rezumate în această carte (vezi capitolele 7 și 8 și anexele) constituie o legătură între marea operă intuitivă a lui Boltzmann și imperativul de matematizare al lui Poincaré.

Această matematizare ne conduce la un nou concept de timp și ireversibilitate asupra căruia ne vom concentra acum.

Timpul şi entropia ca operatori

Cea mai mare parte a capitolului 7 s-a ocupat cu unele dintre cele mai importante încercări făcute în trecut de a defini entropia la nivel microscopic, cu accent pe contribuţia fundamentală a lui Boltzmann la acest subiect, încercări ce au culminat cu descoperirea de către el a funcţiei H (ecuaţia (7.7)). Independent însă de alte remarci, teorema H a lui Boltzmann ar putea, în acord cu alte observaţii prezentate de Poincaré, să nu fie considerată ca „dedusă" din dinamică. Ecuaţia cinetică a lui Boltzmann, pe care se bazează deducerea teoremei H *nu* se bucură de simetria dinamicii clasice (vezi paragraful intitulat „Teoria cinetică a lui Boltzmann", din capitolul 7 şi cel intitulat „O nouă teorie a transformării", din capitolul 8). În ciuda importanţei istorice, ea poate fi considerată în cel mai bun caz un model fenomenologic.

Teoria ansamblurilor nu ne duce mai departe nici dacă o extindem asociind entropia cu o funcţie de fază microscopică (în mecanica clasică) sau cu un operator hermitic (în mecanica cuantică). Aceste concluzii negative sînt descrise în paragrafele intitulate „Entropia Gibbs" şi „Teorema Poincaré—Misra", din capitolul 7.

Rămînem astfel cu foarte puţine posibilităţi, dacă nu acceptăm alternativa de a accepta punctul de vedere după care ireversibilitatea rezultă din erori sau din aproximaţii suplimentare, adăugate la mecanica clasică sau cuantică.

În orice caz, a apărut acum o abordare nouă radical diferită: ideea de a asocia entropia macroscopică (sau funcţia Liapunov) cu un operator microscopic al entropie, numit M*.

Acesta este un pas important: în mecanica clasică eram obişnuiţi să considerăm observabilele ca funcţii de corelaţii şi de impulsuri. Introducerea operatorului lui Liouville L în teoria clasică şi cuantică a ansamblurilor (vezi capitolele 2 şi 3), ne-a pregătit însă pentru acest pas nou, care este de natură total diferită. Într-adevăr,

---

* Din punct de vedere istoric este interesant că transformarea neunitară Λ, care conduce de la ecuţia Liouville obişnuită la ecuaţiile cinetice (vezi paragraful intitulat „O nouă teorie a transformării", din capitolul 8) a fost prima găsită. Numai recent s-a înţeles că aceasta înseamnă că există un operator suplimentar M în reprezentarea originală (hamiltoniană) şi, de aceea, în acest sens descrierea dinamică obişnuită nu era completă.

teoria ansamblurilor era considerată o „aproximație", pe cînd cea „fundamentală" se baza pe traiectorii și funcții de undă. O dată cu introducerea operatorului M, situația se schimbă. Descrierea cu ajutorul fasciculelor de traiectorii sau al funcțiilor de distribuție devine fundamentală; nu se mai poate efectua nici o reducere la traiectorii individuale sau la funcții de undă.

Sensul fizic al entropiei și timpului ca operatori este discutat în capitolele 7 și 8 ca și în anexele A și C (vezi în special „Introducerea" și paragraful intitulat „Un principiu al complementarității «extinse»", din capitolul 7 și paragrafele intitulate „Ireversibilitatea" și „Formalismul mecanicii clasice și cuantice", „Construcția operatorului entropie și teoria transformării" și „Particule și disipare — un microcosmos nehamiltonian", din capitolul 8). Deoarece operatorii au fost introduși prima dată în fizică prin mecanica cuantică, în memoria majorității oamenilor de știință a rămas o legătură strînsă între cuantificare, care implică constanta lui Planck h și apariția operatorilor. Asocierea operatorilor cu mărimi fizice are însă un sens mai larg, cu totul independent de cuantificare. Ea înseamnă, în principiu, că din anumite motive descrierea clasică cu ajutorul traiectoriilor trebuie abandonată fie din cauza instabilității și caracterului aleatoriu de la nivel microscopic (vezi anexa A), fie din cauza „corelațiilor" cuantice (vezi anexa D).

Pentru mecanica clasică putem prezenta situația în modul următor. Descrierea uzuală (fig. 9.1 *a*) se face cu ajutorul traiectoriilor sau orbitelor generate de ecuațiile lui Hamilton (2.4). Cealaltă descriere (fig. 9.1 b) se realizează cu ajutorul funcțiilor de distribuție (2.8), mișcarea fiind determinată de operatorul Liouville.

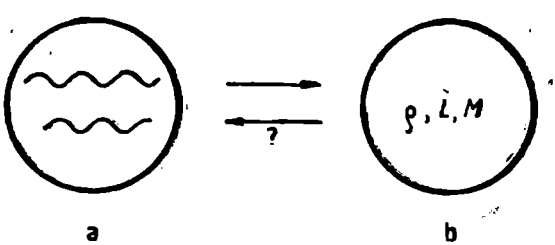


Fig. 9.1

Cele două descrieri pot fi diferite numai dacă nu putem trece de la una la alta în orice moment. Motivația fizică a acestei afirmații a fost discutată în paragraful despre stabilitate slabă din capitolul 2. Experimentele efectuate cu o precizie arbitrară, dar finită ne-au condus numai la identificarea unei anumite regiuni *finite* a spațiului fazelor, în care se poate afla sistemul. Problema este atunci dacă putem efectua, cel puțin în principiu, un proces care limitează tranziția ca cel indicat în figura 9.2, din această regiune spre un punct P, la o funcție δ, corespunzătoare unei orbite bine definite.

Acest proces care limitează tranziția este legat de problema stabilității slabe, discutată în capitolul 2. Cînd în fiecare regiune — *oricît de mică* — a spațiului fazelor avem o varietate de traiectorii devine imposibil să conducem un astfel de proces. Atunci descrierea microscopică devine atît de „complexă", încît nu o putem depăși cu ajutorul funcțiilor de distribuție. În prezent cunoaștem două tipuri de sisteme dinamice pentru care lucrurile decurg în acest mod: sisteme cu proprietăți de amestecare suficient de puternice și sisteme care prezintă catastrofa Poincaré (vezi capitolele 2 și 7 și anexele A și B). De fapt, aproape „toate" sistemele dinamice, cu excepția cîtorva exemple „didactice", aparțin acestor categorii. Vom reveni la această problemă în paragraful următor.

S-ar putea crede că astfel de „limite naturale" ale fizicii clasice sau cuantice ar conduce la o descreștere a puterii lor de prezicere. După opinia mea, exact afirmația inversă este adevărată. Putem face acum afirmații despre evoluția funcțiilor de distribuție care depășesc ceea ce se poate spune despre traiectoriile individuale. Apar noi concepte.

Printre cele mai interesante astfel de concepte noi sînt operatorul microscopic al entropiei M și operatorul

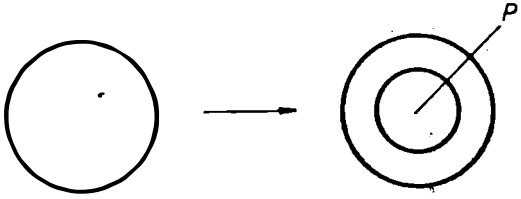


Fig. 9.2

timpului T. Ne ocupăm aici de un al doilea timp, un timp intern, cu totul diferit de timpul care în mecanica clasică sau cuantică marchează pur şi simplu traiectoriile sau funcţiile de undă. Am văzut că acest operator al timpului satisface o nouă relaţie de incertitudine cu operatorul Liouville L (vezi ecuaţia (8.22) şi anexele A şi C). Putem defini mediile $\langle T\rangle$ şi $\langle T^2\rangle$ prin formele biliniare

$$\langle T\rangle \mathrm{tr}\rho^+ + T\rho\,;\ \langle T^2\rangle \mathrm{tr}\rho^+ + T^2\rho. \tag{9.1}$$

Este interesant că timpul „obişnuit" — marca dinamicii — devine atunci o simplă medie peste noul operator al timpului. Aceasta este de fapt o consecinţă a relaţiei de incertitudine (8.22) care implică

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle T\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{tr}\,[(\mathrm{e}^{-iLt}\rho)^+\ T\mathrm{e}^{-iLt}\rho] =$$

$$= i\mathrm{tr}[\rho^+\mathrm{e}^{iLt}(LT - TL)\mathrm{e}^{-iLt}\rho] = \tag{9.2}$$

$$= \mathrm{tr}\rho^+\rho = \text{constant}.$$

Cu o normare adecvată putem lua această constantă egală cu unu. Atunci vedem că

$$\mathrm{d}t = \mathrm{d}\langle T\rangle \tag{9.3}$$

Cu alte cuvinte, timpul macroscopic este simplu media pe noul operator al timpului. În această perspectivă, conceptul obişnuit de timp se obţine numai cînd T devine un operator banal, astfel încît cu (în mecanica clasică)

$$T\rho(x,\ v,\ t) = t\rho(x,\ v,\ t). \tag{9.4}$$

Atunci „vîrsta" este independentă de forma distribuţiei în spaţiul fazelor. Dimpotrivă, noul concept cere ca vîrsta să depindă de distribuţia însăşi şi de aceea nu mai este un parametru extern, o simplă etichetă, ca în formularea convenţională (vezi anexa A.)

Acum înţelegem cît de adînc modifică noua abordare punctul nostru de vedere asupra timpului, care rezultă acum ca un fel de medie a „timpilor individuali" ai ansamblului.

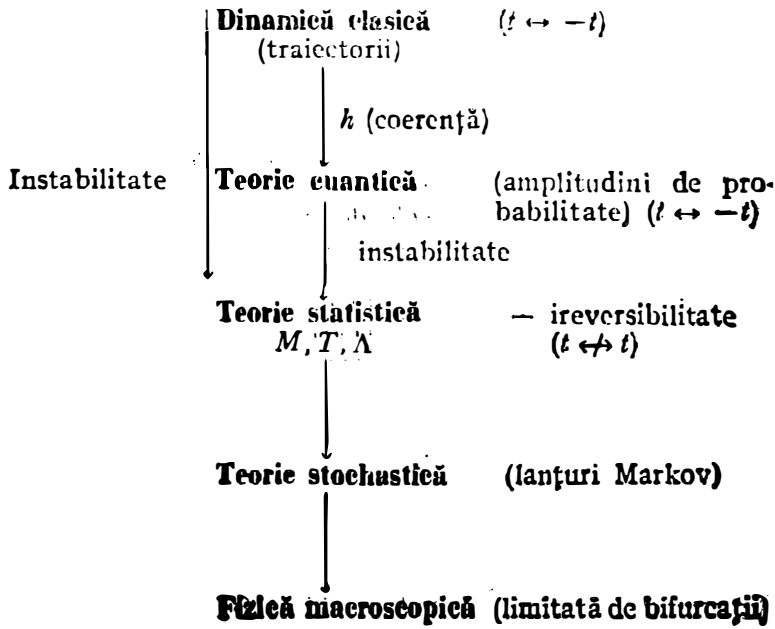
Niveluri ale descoperirii

Multă vreme predictibilitatea absolută a mecanicii clasice sau fizica existenței a fost considerată elementul esențial al tabloului științific al lumii fizice. Este cu totul remarcabil că în trei secole de știință modernă (pare într-adevăr legitim să considerăm anul 1685 în care Newton a prezentat *Principiile* sale la Royal Society, ca data nașterii științei moderne) tabloul științific s-a deplasat spre o nouă și mai subtilă concepție, în care ambele caracteristici, deterministă și stochastică, joacă un rol esențial.

Să considerăm numai formularea statistică a legii a doua a termodinamicii, dată de Boltzmann, în care conceptul de probabilitate a jucat pentru prima dată un rol esențial. Avem apoi mecanica cuantică, care păstrează determinismul, dar în cadrul unei teorii ce se ocupă cu funcții de undă avînd un conținut probabilistic. Astfel au apărut pentru prima dată probabilitățile în descrierea fundamentală microscopică.

Această evoluție continuă. Găsim elemente stochastice esențiale, nu numai în teoria bifurcațiilor la nivel macroscopic (vezi capitolul 5), dar și în tratarea microscopică, dată de mecanica clasică (vezi capitolele 7 și 8). După cum am văzut, aceste noi elemente conduc finalmente la noi concepte de timp și entropie, ale căror consecințe trebuie încă explorate.

Este remarcabil că dinamica clasică, mecanica statistică și teoria cuantică pot fi discutate pornind de la punctul de vedere al ansamblurilor, introdus de Einstein și Gibbs. Cînd nu se mai poate face tranziția de la ansamblu la traiectorie individuală, obținem structuri teoretice diferite. Dinamica clasică a fost discutată aici din acest punct de vedere, în special tranziția la mecanica statistică, ca rezultat al stabilității slabe. S-a menționat de asemenea că existența constantei universale h introduce corelații în spațiul fazelor și împiedică trecerea de la ansambluri la traiectorii individuale (detalii suplimentare sînt date în anexele C și D). Rezultatele sînt prezentate în următoarea schemă:



Începem să fim capabili să coordonăm diferitele nivele ale tratamentului discutat de repetate ori în această carte. Cîteva recomandări de circumspecție sînt însă necesare. De exemplu, putem transforma tratamentul determinist (cu ajutorul ecuației lui Liouville) într-un lanț Markov (vezi anexa A) pentru o clasă de sisteme puternic instabile, căreia îi aparține transformarea „brutarului". Oare este această transformare posibilă în situații mai generale care implică o formă mai slabă de instabilitate ca de exemplu proprietatea de amestecare considerată în capitolul 2? Alt exemplu este teoria mecanicii cuantice (anexa C). Teoria instabilității din mecanica cuantică este încă în faza copilăriei.

Clasificări suplimentare și puncte noi de vedere vor mai apărea probabil în viitor. Totuși schema noastră prezentă nu este goală și contribuie cu unele caracteristici unificatoare la structura fizicii teoretice.

Aici pare locul potrivit pentru cîteva comentarii asupra complexității dinamice asociate cu instabilitatea. În dinamica clasică pot, cel puțin, fi concepute unele situații simple care sînt reversibile în timp ($t \leftrightarrow -t$). Cînd ne ocupăm de procese chimice (și a fortiori de procese biolo-

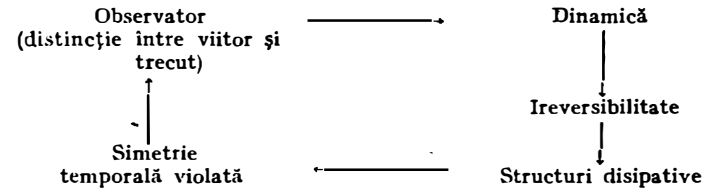
zice) nu mai sînt posibile astfel de situații, deoarece reacțiile chimice sînt întotdeauna asociate — aproape prin definiție — cu procese ireversibile. Mai mult, măsurătorile — care extind percepțiile noastre senzoriale — implică în mod necesar un element de ireversibilitate. De aceea cele două formulări ale legilor naturii (una pentru care $t \leftrightarrow -t$ și alta pentru care $t \not\leftrightarrow -t$) sînt în mod egal fundamentale. Avem nevoie de ambele formulări. Este adevărat că putem considera lumea traiectoriilor (sau a funcțiilor de undă) ca o lume fundamentală. În această perspectivă se obțin noi formulări cînd se introduc ipoteze suplimentare. Putem însă considera ireversibilitatea ca elementul fundamental al descrierii lumii fizice. În această perspectivă, lumea traiectoriilor și a funcțiilor de undă corespunde, dimpotrivă unor idealizări de mare importanță, cărora însă le lipsesc elementele esențiale și nu pot fi studiate izolat.

Am ajuns la un fel de tablou coerent care va fi descris ceva mai detaliat.

Trecut și viitor

O dată ce putem adăuga dinamicii o funcție Liapunov, se poate face o distincție între viitor și trecut, exact ca în termodinamica macroscopică, în care viitorul este asociat cu o entropie mai mare. Dar din nou avem nevoie de circumspecție. Putem construi o funcție Liapunov care crește monoton cu „curgerea" timpului sau alta care descrește. În termeni mai tehnici, tranziția de la situația reprezentată în figura 9.1 a, care corespunde unui *grup* dinamic, la cea reprezentată în figura 9.1 b, care corespunde unui *semigrup*, poate fi efectuată în două moduri: într-unul, echilibrul este atins în „viitor", iar în celălalt în „trecut". Cu alte cuvinte simetria timpului din dinamică poate fi violată pe două căi; cum să faci distincția dintre ele este însă o problemă dificilă. Așa cum am arătat în paragraful precedent, viața, chiar în cea mai simplă formă a ei, *presupune* o distincție între trecut și viitor. Organismele monocelulare, ca amoeba, se deplasează din medii sărace în hrană în medii bogate în hrană. Pînă și aceste organisme *anticipează* viitorul prin intermediul semnalelor primite de la mediul înconjurător.

Cînd studiem legi temporal reversibile ale dinamicii facem distincție între trecut și viitor, de exemplu, între prezicerea poziției Lunii sau calculul poziției ei în trecut. Distincția între trecut și viitor este un fel de concept primitiv care într-un sens precede activitatea științifică. Putem însă include acest concept primitiv într-o schemă coerentă după cum arată următoarea diagramă:



Pornim cu observatorul, un organism viu care face distincție între viitor și trecut, și terminăm cu structurile disipative, care conțin, așa cum am văzut, o „dimensiune istorică". De aceea ne putem acum recunoaște ca o formă evoluată a structurii disipative și putem justifica într-un mod „obiectiv" distincția dintre viitor și trecut, introdusă de la început.

Din nou în acest punct de vedere nu există nici un nivel de descriere pe care putem să-l considerăm fundamental. Descrierea structurilor coerente nu este mai puțin „fundamentală" decît este comportarea sistemelor dinamice simple.

Observați că tranziția de la un nivel la altul implică „violarea simetriei"; existența proceselor ireversibile la nivel microscopic, așa cum este descrisă de ecuațiile cinetice, violează simetria ecuațiilor canonice (vezi capitolul 8), iar structurile disipative pot la rîndul lor viola simetriile spațiu-timpului.

Însăși posibilitatea existenței unor astfel de scheme coerente implică existența proceselor de neechilibru și deci a unui tablou al universului fizic, care, pentru anumite rațiuni cosmologice, asigură tipul necesar de mediu. Deși *distincția* dintre procese reversibile și procese ireversibile este o problemă a dinamicii și nu implică argumente cosmologice, posibilitatea existenței vieții și activitatea observatorului nu pot fi disociate de mediul cosmologic în care se întîmplă să existăm. Cu toate acestea, întrebările: ce este ireversibilitatea la scară cosmică? putem

introduce operatorul entropie în cadrul unei descrieri dinamice în care gravitația joacă un rol esențial? sînt formidabile. Prefer să-mi confesez ignoranța!

O lume deschisă

La baza imaginii fizicii clasice se află convingerea că viitorul este determinat de prezent și de aceea un studiu atent al prezentului permite dezvăluirea viitorului. Dar acest punct de vedere n-a fost niciodată mai mult decît o posibilitate teoretică. Și totuși într-un anume sens această posibilitate limitată a fost un element esențial al tabloului științific al lumii fizice. Putem chiar să o numim mitul fondator al științei clasice.

Situația s-a modificat radical astăzi. Este remarcabil că această modificare rezultă mai ales dintr-o mai bună înțelegere a limitărilor proceselor de măsurare, din cauza necesității de a lua în considerare rolul observatorului. Aceasta este o temă ce reapare în majoritatea ideilor de bază care au stat la originea dezvoltării fizicii în secolul al XX-lea.

Ea a fost deja prezentă în analiza făcută de Einstein spațiu-timpului (1905) în care limitarea vitezei de propagare a semnalelor la valori mai mici decît viteza luminii în vid joacă un rol esențial. Nu este, cu certitudine, incoerent din punct de vedere *logic* să presupui că semnalele pot fi transmise cu viteză infinită, dar acest concept de spațiu-timp galileian pare să fie în conflict cu mulțimea informațiilor experimentale care au fost adunate peste ani. Încorporarea limitării modului nostru de a acționa asupra naturii a fost un element esențial al progresului.

Rolul observatorului în mecanica cuantică a fost o temă ce a revenit frecvent în literatura științifică a ultimilor cincizeci de ani. Indiferent de progresele din viitor, rolul observatorului este esențial. Realismul naiv al fizicii clasice, care presupunea că proprietățile materiei se află „acolo", independent de instalația experimentală, trebuia să fie revizuit.

Progresele descrise în această carte indică din nou aceeași direcție. Reversibilitatea teoretică provine din utilizarea idealizărilor din mecanica clasică sau cuantică care depășesc posibilitățile de măsurare efectuate cu orice

precizie finită. Ireversibilitatea pe care o observă n este o trăsătură a teoriilor care ţin seama în mod corespunzător de natura şi limitările observaţiei.

La începuturile termodinamicii găsim afirmaţii „negative", care exprimă imposibilitatea anumitor transformări. În multe tratate principiul al doilea al termodinamicii este exprimat ca postulatul imposibilităţii transformării căldurii în lucru mecanic folosind o singură sursă termică. Această afirmaţie negativă aparţine lumii macroscopice; într-un anume sens, am urmărit semnificaţia ei la nivel microscopic, unde devine, după cum am văzut, o afirmaţie despre observabilitatea entităţilor conceptuale de bază ale mecanicii clasice sau cuantice. Ca şi în teoria relativităţii, o afirmaţie negativă nu reprezintă sfîrşitul unei istorii; ea conduce la noi structuri teoretice.

Am pierdut oare elementele esenţiale ale ştiinţei clasice în această evoluţie recentă? Limitarea crescîndă a legilor deterministe înseamnă că trecem de la un univers închis, în care totul este dat, la unul nou, deschis fluctuaţiilor şi inovaţiilor.

Pentru majoritatea fondatorilor ştiinţei clasice — chiar pentru Einstein — ştiinţa a reprezentat o încercare de a depăşi lumea aparenţelor, de a ajunge la o lume fără timp de supremă raţionalitate — lumea lui Spinoza. Poate însă există o formă mai subtilă de realitate, care cuprinde atît legi, cît şi jocuri, atît timp, cît şi eternitate. Secolul nostru este un secol al explorării: forme noi de artă, muzică, literatură, forme noi de ştiinţă. Acum, aproape de sfîrşitul acestui secol, nu putem încă prezice unde va duce acest capitol nou al istoriei omenirii, dar este sigur că el a generat un dialog nou între natură şi om.

ANEXE

ANEXA A. OPERATORII TIMP ŞI ENTROPIE PENTRU „TRANSFORMAREA BRUTARULUI"

Discuţia care urmează reprezintă o încercare de a explica cum pot fi asociaţi cu transformarea brutarului, introdusă în capitolul 8, operatorul timpului, T (vezi ecuaţia (8.22)) şi operatorul entropiei microscopice M.

Rezultatele prezentate aici pe scurt rezumă un articol recent al lui Misra, Prigogine şi Courbage[1], în care se pot găsi toate demonstraţiile şi diferite generalizări ale rezultatelor la alte sisteme. Alte aspecte legate de transformarea brutarului, care nu sînt tratate aici, pot fi găsite în articolele lui Lebowitz, Ornstein şi alţii [2,3,4,5,6].

Spaţiul fazelor Ω va fi pătratul unitar în plan. Aşa cum se poate vedea din figura 8.11, transformarea brutarului, B, trimite punctul $\omega(p.q)$ din Ω în $B\omega$ cu

$$B\omega = (2p, q/2) \text{ dacă } 0 \leqslant p < \frac{1}{2},$$
$$B\omega = \left(2p-1,\ q/2+\frac{1}{2}\right) \text{ dacă } \frac{1}{2} \leqslant p < 1. \tag{A.1}$$

Transformarea B descrie un proces discret ce are loc la intervale de timp regulate şi tinde să fragmenteze progresiv un element de suprafaţă arbitrar dat. De exemplu să aplicăm transformarea B jumătăţii pătratului $0 \leqslant q \leqslant 1/2$. Rezultatul este prezentat în figura A.1.

Cînd transformarea brutarului se repetă de mai multe ori, jumătatea iniţială a pătratului se descompune în dreptunghiuri tot mai mici, ca în figura A.2.

După un timp, fragmentarea devine atît de fină, încît indiferent de precizia observaţiei (presupusă numai finită) distribuţia va apărea uniformă. În acest stadiu sistemul a atins distribuţia (microcanonică) de echilibru.

Transformarea brutarului admite o remarcabilă reprezentare ca o „deplasare Bernoulli". Pentru a înţelege

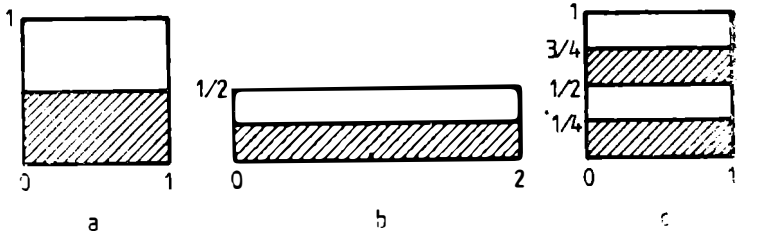


Fig. A.1. Aplicație a transformării brutarului la jumătatea de pătrat

această legătură, scriem coordonatele p și q ca o dezvoltare binară,

$$p = 0 \cdot u_1 u_2 \ldots,$$
$$q = 0 \cdot u_0 u_{-1} \ldots$$

Această notație are semnificația că

$$p = \frac{u_1}{2} + \frac{u_2}{2^2} + \ldots$$

și similar pentru q. Aici u ia valorile 0 sau 1.

Un punct ω în Ω este de aceea reprezentat de șirul dublu $\{u_i\}$ cu $i = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$ Folosind exemple concrete, se poate verifica ușor că lui $B\omega$ îi corespunde șirul $\{u'_i\}$, în care $u'_i = u_{i-1}$. Se observă clar că transformarea brutarului induce o deplasare a șirului. Tocmai pentru acest motiv se vorbește despre o „deplasare Bernoulli"[6].

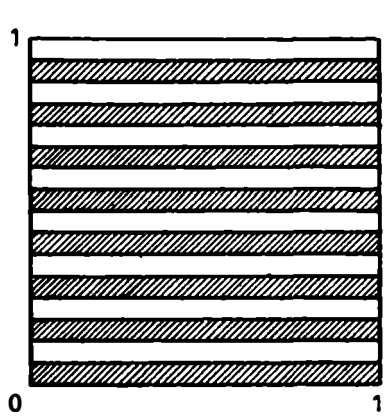


Fig. A.2. Efectul unor transformări succesive ale brutarului asupra jumătății pătratului.

Să considerăm o bază ortonormală, simplă pentru toate funcțiile de pătrat, integrabilă în „spațiul fazelor". Fie X funcția definită pe (0, 1) prin

$$\begin{aligned} X(1) &= 1, \\ X(0) &= -1. \end{aligned} \qquad \text{(A.2)}$$

Pentru fiecare n întreg, o funcție $X_n(\omega)$ este definită în Ω prin

$$X_n(\omega) = X(u_n). \quad \text{(A.3)}$$

Valoarea lui $X_n(\omega)$ în fiecare punct al lui Ω depinde de aceea numai de a n-a cifră din dezvoltarea binară a coordonatelor p, q.

În plus, definim pentru fiecare mulțime finită de numere întregi $(n_1, n_2, \ldots, n_N) = n$ funcția-produs $X_n(\omega)$,

$$X_n(\omega) = X_{n_1}(\omega) \cdot X_{n_2}(\omega) \cdot \ldots \cdot X_{n_N}(\omega).$$

Folosim de asemenea notația

$$X_\Phi(\omega) = 1, \tag{A.4}$$

în care $X_\Phi(\omega)$ corespund ansamblului microcanonic. Se poate verifica că această mulțime de funcții formează într-adevăr o bază ortonormală. Așa cum se obișnuiește curent în mecanica cuantică (vezi secțiunea asupra regulilor de cuantificare din capitolul 3) aceasta înseamnă că

$$\int_\Omega X_n(\omega) X_{n'}(\omega) \mathrm{d}\omega = \delta_{n,n'},$$

în care $\delta_{n,n'}$ este egal cu 1 cînd $n = n'$ (adică $n_1 = n_1' \ldots$ și $n_N = n_N'$)și este zero pentru $n \neq n'$. De exemplu, utilizînd ecuația (A.3), este ușor de verificat că (vezi de asemenea figurile A.3 și A.6)

$$\int_\Omega X_1(\omega) X_2(\omega) \mathrm{d}\omega = 0.$$

Funcțiile $X_n(\omega)$ împreună cu X_Φ formează de asemenea o mulțime *completă*: fiecare funcție (de pătrat integrabil) pe Ω poate fi dezvoltată ca o combinație convenabilă a acestor funcții.

În cele ce urmează vom utiliza un produs scalar de două funcții de pătrat integrabil f_1, f_2, definite prin

$$\langle f_1, f_2 \rangle = \int_\Omega f_1^{cc}(\omega) f_2(\omega) \mathrm{d}\omega.$$

Transformarea brutarului poate fi de asemenea exprimată cu ajutorul unui operator U care acționează asupra funcțiilor $\Phi(\omega)$ (așa cum se prezintă în tratate — vezi Arnold și Avez[5] — U este un operator unitar):

$$(U\Phi)(\omega) = \Phi(B\omega). \tag{A.5}$$

Ca rezultat, folosind ecuația (A.3), obținem

$$\begin{aligned} (UX_j)(\omega) &= X_j(B\omega) = \\ &= X(u_{j+1}) = \\ &= X_{j+1}(\omega) \end{aligned} \tag{A.6}$$

sau, mai general,

$$UX_n = X_{n+1} ,$$

în care $n + 1$ este mulțimea de întregi $(n_1 + 1, n_2 + 1, \ldots$ $\ldots n_N + 1)$. De aceea transformarea brutarului conduce la o *simplă deplasare a funcțiilor de bază*. Acum introducem funcția caracteristică Φ_Δ a unui domeniu Δ din Ω. Aceasta este funcția care ia valoarea 1 pe Δ și se anulează în restul lui Ω. Putem exprima astfel de funcții caracteristice în baza X_n deja introdusă.

De exemplu, să considerăm $X_1(\omega)$. Prin definiție, $X_1(\omega) = X(u_1)$ este o funcție care ia valoarea -1 cînd $u_1 = 0$ (adică pentru $0 \leqslant p \leqslant 1/2$) și $+1$ cînd $u_1 = 1$ (adică pentru $1/2 \leqslant p < 1$). Deci $X_1(\omega)$ ia valoarea -1 pe jumătatea stîngă a pătratului, A_1^0, și $+1$ pe jumătatea dreaptă A_1^1. Acum sînt ușor de scris funcțiile caracteristice ale „atomilor" acestei partiții (A_1^0, A_1^1) a pătratului. Expresiile funcțiilor caracteristice sînt reproduse în figura A.3. Expresii similare sînt valabile pentru funcții caracteristice, corespunzătoare unor partiții fixate.

Vom examina acum evoluția unui domeniu arbitrar din Ω și vom lega această evoluție cu ideea de „stabilitate slabă", discutată în repetate rînduri în această carte (vezi paragraful despre stabilitate slabă din capitolul 2). Putem obține funcția caracteristică a domeniului transformat $B^{-1}\Delta$ din ecuația (A.5), folosind succesiunea de definiții

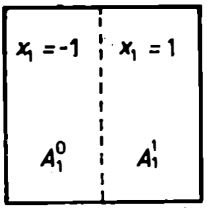
$$\begin{aligned} \Phi_{B^{-1}\Delta}(\omega) &= \begin{cases} 1, & \text{dacă } \omega \in B^{-1}\Delta \\ 0, & \text{dacă } \omega \notin B^{-1}\Delta \end{cases} \\ &= \begin{cases} 1, & \text{dacă } B\omega \in \Delta \\ 0, & \text{dacă } B\omega \notin \Delta \end{cases} \\ &= \Phi_\Delta(B\omega) = (U\Phi_\Delta)(\omega). \end{aligned} \tag{A.7}$$

Obținem deci

$$\Phi_{B^{-1}\Delta} = U\Phi_\Delta . \tag{A.8}$$

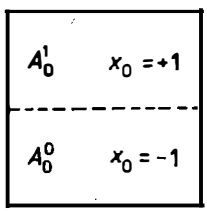
De exemplu, domeniul A_1^0, se transformă după n aplicări ale operatorului B^{-1} în $B^{-n}A_1^0 = A_{n+1}^0$ (vezi figura **A.3** pentru formele acestor domenii și funcțiile lor caracteristice cu ajutorul bazei X_i).

Pentru cazul general, putem considera un „atom" arbitrar de mic din Ω, de lărgimea $\Delta p = (1/2)^n$ și înălțime $\Delta q = (1/2)^m$. Mulțimea acestor $2^n \times 2^m$ „atomi" for-



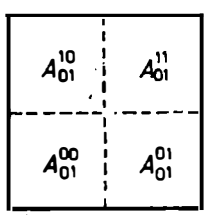
$$\Phi_{A_1^0} = \frac{1 - X_1}{2}$$

$$\Phi_{A_1^1} = \frac{1 + X_1}{2}$$



$$\Phi_{A_0^0} = \frac{1 - X_0}{2}$$

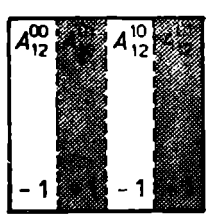
$$\Phi_{A_0^1} = \frac{1 + X_0}{2}$$



$$A_0^0 \cap A_1^0 = A_{01}^{00}$$

$$\Phi_{A_0^0 \cap A_1^0} = \Phi_{A_0^0} \cdot \Phi_{A_1^0} \text{ etc.}$$

$$\Phi_{A_{01}^{00}} = \frac{1 - X_0}{2} \cdot \frac{1 - X_1}{2} \text{ etc.}$$



$$\Phi_{A_2^0} = \frac{1 - X_2}{2} = U\Phi_{A_1^0} = \Phi_{B^{-1}A_1^0}$$

$$\Phi_{A_2^1} = \frac{1 + X_2}{2} = U\Phi_{A_1^1} = \Phi_{B^{-1}A_1^1}$$

$$\Phi_{A_{12}^{01}} = \frac{1 - X_1}{2} \cdot \frac{1 + X_2}{2} \text{ etc.}$$

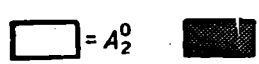


Fig. A.3. Exemple care arată formele suprafețelor A_i^j și intersecțiile lor $A_{ii'\ldots}^{jj'\ldots}$ în care suprafața A_i^j este mulțimea punctelor ω astfel încît $u_i = j$ și $A_{ii'\ldots}^{jj'\ldots}$ este mulțimea punctelor ω astfel încît $u_i = j$, $u_{i'} = j' \ldots$. Mai mult, am dat valorile $X_i(\omega)$, $i = 0, 1, 2$, pe aceste suprafețe și funcțiile lor caracteristice $\Phi_{A_i^j}$ și așa mai departe.

mează partiția $P_{n,m}$ a lui Ω. Putem scrie funcțiile caracteristice ale unor astfel de „atomi", $\Delta_{n,m}$ în funcție de X_i astfel:

$$\Phi_{\Delta_{n,m}} = \left(\frac{1 \pm X_{-m+1}}{2}\right) \cdot \left(\frac{1 \pm X_{-m+2}}{2}\right) \cdots \left(\frac{1 \pm X_n}{2}\right). \quad \text{(A.9)}$$

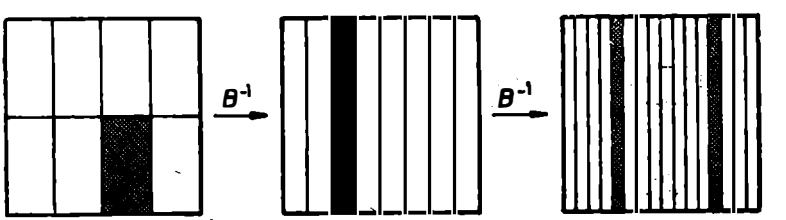
Astfel de „atomi" pot fi aleși oricît de mici dorim, mărind valorile lui n și m. Este interesant că după $(m+1)$ aplicări ale lui B^{-1}, $\Delta_{n,m}$ va fi scindat în doi atomi și aceasta rezultă din ecuația (A.9),

$$\begin{aligned} U^{m+1}\,\Phi_{\Delta_{n,m}} &= \left(\frac{1 \pm X_2}{2}\right) \cdots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2}\right) = \\ &= \left(\frac{1 - X_1}{2}\right)\left(\frac{1 \pm X_2}{2}\right) \cdots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2}\right) + \\ &+ \left(\frac{1 + X_1}{2}\right)\left(\frac{1 \pm X_2}{2}\right) \cdots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2}\right) = \\ &= \Phi_{\Delta_{0,n+m+1}} + \Phi_{\Delta'_{0,n+m+1}}. \end{aligned} \quad \text{(A.10)}$$

Cei doi „atomi" obținuți în acest fel sînt simetrici și separați prin 2^{n+m} subdiviziuni, ca în figura A.4. Același rezultat se poate obține prin aplicări succesive ale lui B în loc de B^{-1}.

Chiar dacă în momentul inițial sistemul se află într-o regiune arbitrar de mică a spațiului fazelor, el va evolua deci în timp spre domenii distincte, separate în spațiul fazelor și putem estima doar probabilitățile de a găsi sistemul în aceste domenii diferite. Cu alte cuvinte, *fiecare regiune (oricît de mică)* conține diferite tipuri de „traiectorii" conducînd la diferite domenii. Aceasta este tocmai definiția stabilității slabe.

După aceste considerații preliminare să introducem operatorul fundamental T, care corespunde „vîrstei" sau



$$\Phi_{\Delta_{0,2}} = \frac{(1 - X_0)}{2}\,\frac{(1 + X_1)}{2}\,\frac{(1 - X_2)}{2}$$

Fig. A.4. Scindarea lui $\Delta_{0,2}$ prin două aplicări ale lui B^{-1}.

timpului „intern". Prin definiție, el satisface (pentru transformări continue) „relația de incertitudine" (vezi ecuația (8.22))

$$-\mathrm{i}[L,\ T] = I.$$

Transformarea unitară U asociată cu transformarea brutarului discretă poate fi scrisă formal astfel:

$$U = e^{-\mathrm{i}L\tau},$$

unde τ corespunde intervalului de timp dintre două transformări (putem lua $\tau = 1$). Relația de incertitudine pentru L induce relația

$$[T,\ U] = U$$

sau

$$U^{-1}TU = T + 1. \tag{A.11}$$

În cazul transformării brutarului, este ușor de construit expresia explicită a lui T (pentru detalii, vezi Misra, Prigogine și Courbage[1]). Am văzut că atunci cînd U este aplicat funcțiilor de bază $\{X_n\}$ deplasează pe X_n în X_{n+1}.

De aceea nu este surprinzător că mărimile X_n sînt vectori proprii ai operatorului conjugat T. Mai mult, pentru fiecare X_n valoare proprie corespunzătoare este maximul lui n_i (amintiți-vă că n este o mulțime finită de întregi, $n_1, \ldots, n_N$). De exemplu, valoarea proprie corespunzătoare lui X_n este n, cea corespunzătoare lui $X_0X_1X_2$ este 2 și așa mai departe. Ca rezultat forma spectrală a lui T este

$$T = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} nE_n. \tag{A.12}$$

Aici E_n este o proiecție pe subspațiu în ortocomplementul ansamblului microcanonic, generat de funcțiile $X_n : X_iX_n$ $(i < n)$, $X_iX_jX_n (i, j < n)$ și așa mai departe. Putem verifica că

$$UE_nU^{-1} = E_{n+1}, \tag{A.13}$$

iar aceasta implică direct relația (A.11). Valorile proprii ale lui T (valorile numerice ale operatorului vîrstă) sînt toate întregi de la $-\infty$ la $+\infty$. Acest fapt are un sens fizic simplu. Dacă, de exemplu, considerăm o funcție proprie corespunzătoare vîrstei 2, ca X_2, aplicarea lui U

o transformă în X_3, care este o funcție proprie corespunzătoare vîrstei 3 și așa mai departe.

Nu toate distribuțiile au o vîrstă bine definită: de exemplu o suprapunere a lui X_1 cu X_2 nu are o vîrstă bine definită. Dar putem întotdeauna introduce o „vîrstă medie" pentru o distribuție ρ sau mai exact pentru excesul $\bar{\rho} = \rho - 1$ lui ρ față de distribuția de echilibru $\rho = 1$. (Observați că X_1 fiind negativ pe o portiune a lui Ω nu este o funcție de distribuție, pe cînd $1 + X_1$, fiind nenegativ peste tot, este o funcție de distribuție.) Conform cu definițiile mecanicii cuantice, „vîrsta medie" a lui ρ (sau $\bar{\rho}$) va fi dată de

$$T(\rho) = \frac{1}{||\bar{\rho}||^2} \langle \bar{\rho} T \bar{\rho} \rangle. \tag{A.14}$$

Vedem de exemplu că „vîrsta" lui $\rho_\Delta = 1 \pm X_n$ este bine definită,

$$T(\rho_\Delta) = \langle X_n, \; TX_n \rangle = n. \tag{A.15}$$

Mai general, putem scrie $\bar{\rho}$ sub forma

$$\bar{\rho} = \sum_n C_n X_n = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{n(n)} C_n X_n \right), \tag{A.16}$$

în care $n(n)$ este mulțimea întregilor avînd maximul n. Astfel, din ecuația (A.14) obținem

$$\begin{aligned} T(\rho) &= \frac{1}{||\bar{\rho}||^2} \sum_n n \left\langle \sum_{n'(n')} C_{n'} X_{n'}, \sum_{n(n)} C_n X_n \right\rangle = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n \left(\frac{1}{||\bar{\rho}||^2} \sum_{n(n)} |C_n|^2 \right) = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n \mu_n, \end{aligned} \tag{A.17}$$

în care μ_n sînt coeficienți pozitivi,

$$\mu_n = \frac{1}{||\bar{\rho}||^2} \sum_{n(n)} |C_n|^2. \tag{A.18}$$

Coeficientul μ_n reprezintă probabilitatea de a găsi sistemul la vîrsta n. Într-adevăr putem vorbi despre probabilitate, deoarece avem

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mu_n = 1. \tag{A.19}$$

Asemănarea cu regulile mecanicii cuantice este izbitoare. Există însă o explicație simplă a acestui fapt: relația de incertitudine (ecuația (A.11)) dintre evoluția în timp și vîrsta T. Putem de asemenea defini fluctuația vîrstei și alte caracteristici ale distribuției stabile a vîrstelor.

Operatorul microscopic al entropiei M urmează direct. El este suma a doi termeni. Sîntem strîns legați de funcțiile proprii ale lui T. Proiectorii proprii corespunzători sînt E_n, iar valorile proprii formează un șir descrescător λ_n^2 de numere reale, care tinde spre zero pentru $n \to \infty$ și spre 1 pentru $n \to -\infty$.

În plus, M conține operatorul de proiecție pe ansamblul microcanonic,

$$P_0\rho = \langle \rho,\ 1\rangle \cdot 1 = \int_\Omega \rho(\omega)d\omega. \qquad \text{(A.20)}$$

Putem deci scrie M sub forma

$$M = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lambda_n^2 E_n + P_0. \qquad \text{(A.21)}$$

Există o întreagă mulțime de operatori entropie, în funcție de alegerea șirului $\{\lambda_n^2\}$. Să verificăm dacă definiția (A.21) conduce într-adevăr la comportarea corectă a funcției Liapunov $\Omega(\rho)$, definită ca

$$\Omega(\rho) = \langle \rho,\ M\rho\rangle. \qquad \text{(A.22)}$$

Într-adevăr, utilizînd ecuațiile (A.13) și (A.22), obținem

$$\Omega(U\rho) - \Omega(\rho) = \langle U\rho,\ MU\rho\rangle - \langle \rho,\ M\rho\rangle =$$

$$= \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\lambda_{n-1}^2 - \lambda_n^2)\,||E_n\rho||^2. \qquad \text{(A.23)}$$

Proprietatea fundamentală este variația monotonă în timp a lui Ω (este o problemă de definiție să ceri acestei funcții să *crească* sau să *descrească* monoton cu timpul). Fiecare treaptă micșorează valoarea variabilei Liapunov (fig. A.5). Variația monotonă a lui Ω este consecința existenței operatorului timp T, care rezultă el însuși din „stabilitatea slabă" a transformării dinamice. Nu este necesară abordarea considerațiilor probabilistice.

Din cele spuse decurg rezultate și proprietăți importante. Mai întîi, transformarea neunitară Λ, introdusă în

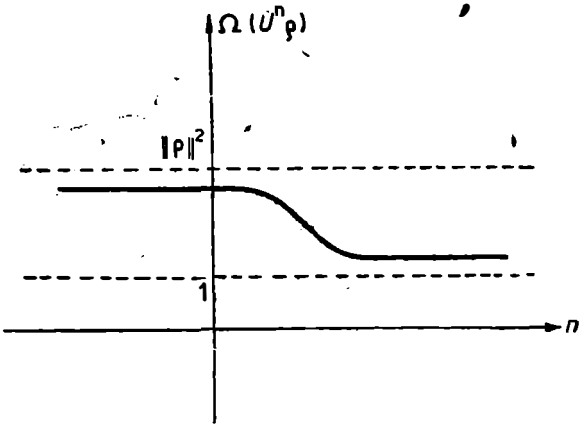


Fig. A.5. Comportarea lui $\Omega(U^n\rho)$ pentru o stare normată ρ.

text, poate fi construită explicit. Ea corespunde rădăcinii pătrate a lui M şi are următoarea formă spectrală:

$$\Lambda = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lambda_n E_n + P_0.$$

Această transformare induce un semigrup de contracţie corespunzător generatorului $\tilde{U} = \Lambda U \Lambda^{-1}$. Într-adevăr avem o normă monoton descrescătoare (vezi ecuaţia (A.23))

$$\|\tilde{U}^n\tilde{\rho}\|^2 = \langle \Lambda U^n \rho,\ \Lambda U^n \rho\rangle = \\ = \langle U^n\rho,\ MU^n\rho\rangle,$$

în care $\tilde{\rho} = \Lambda\rho$. Se poate arăta că această transformare duce o stare într-o altă stare (păstrează semnul pozitiv şi normalitatea). Altă proprietate importantă a transformării este că delocalizează distribuţia. Această înseamnă că dacă ρ are o valoare ce nu se anulează numai într-o regiune Δ, atunci $\Lambda\rho$ are o densitate diferită de zero aproape peste tot. În schema Λ, apropierea de echilibru corespunde anulării excesului local faţă de echilibru în fiecare regiune. Putem vedea această proprietate în exemplul simplu al distribuţiei $\rho = 1 - X_1$ (fig. A.6). Această distribuţie are valoarea 2 în jumătatea stîngă a pătratului şi se anulează în dreapta, pe cînd $\Lambda\rho = 1 - \lambda_1 X_1$ este pozitiv peste tot, deoarece λ_1 este strict pozitivă şi subunitară. Verificăm că

$$\tilde{U}^n\tilde{\rho} = 1 - \tilde{X}_{1+n},$$

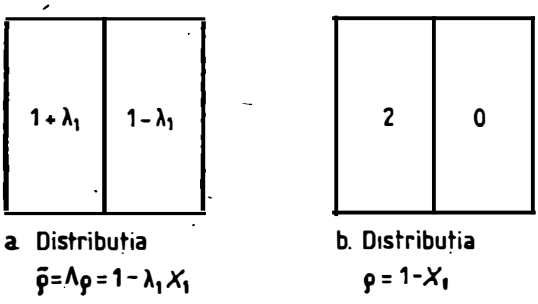


Fig. A.6. Delocalizarea lui $\rho = 1 - X_1$.

cu

$$\tilde{X}_{1+n} = \Lambda X_{1+n} = \lambda_{1+n} X_{1+n} \ ;$$

X_{1+n} este excesul față de distribuția de echilibru și tinde spre zero cu creșterea lui n, deoarece

$$||\tilde{X}_{1+n}||^2 = \lambda_{1+n}^2 \xrightarrow[n\to\infty]{} 0.$$

Se pot introduce de asemenea și alte concepte ca „măsurile" asociate cu partiția pătratului, dar astfel de detalii nu vor fi abordate aici.

Acest exemplu simplu arată cum geometria, dinamica și ireversibilitatea pot fi legate în cadrul unei extinderi a dinamicii clasice, implicînd observabile suplimentare ca T sau M, reprezentate prin operatori adecvați.

Vedem de asemenea cum cerința unei funcții Liapunov universale poate fi satisfăcută utilizînd transformări neunitare („rădăcina pătrată" a lui M), care depind ele însele de dinamica sistemului. Analogia cu ideile fundamentale ale relativității generale (utilizarea conceptelor geometrice pentru a exprima legile într-o formă simplă) este izbitoare.

BIBLIOGRAFIE

1. B. Misra, I. Prigogine și M. Courbage, *„Proceedings of the National Academy of Sciences"*, U.S.A., **76**, (1979), 3607: *„Physica"* **98 A** (1979), 1.

2. J.L. Lebowitz, *Proceedings of I.U.P.A.P. Conference on Statistical Mechanics* (Chicago, 1971).
3. D.S. Ornstein, „Advances in Mathematics", **4**, (1970), 337.
4. J.G. Sinai, *Theory of Dynamical Systems*, vol. 1, Danemarca Aarhus University, 1970.
5. V.I. Arnold și A. Avez. *Ergodic Problems of Clasical Mechanics*, New York, Benjamin, 1968.
6. P. Shields, *The Theory of Bernoulli Shifts*, Chicago, University of Chicago Press, 1973.

ANEXA B. REZONANȚE ȘI DESCRIEREA CINETICĂ

Așa cum s-a menționat în capitolul 8 (vezi paragrafele intitulate „Construcția operatorului entropiei" și „Operatorul entropiei și catastrofa Poincaré"), operatorul microscopic M poate exista în două cazuri: unul corespunde sistemelor cu proprietăți de amestecare puternice (vezi exemplul din anexa A), iar celălalt corespunde „catastrofei Poincaré". În cel de al doilea caz, un rol important este jucat de operatorul de ciocnire $\Psi(z)$, definit prin (8.33). În această anexă se prezintă un caz în care operatorul de ciocnire poate fi calculat explicit. Deși exemplul ce urmează a fi considerat este întrucîtva schematic, el arată sensul rezonanțelor care sînt foarte importante în abordarea lui Poincaré (vezi capitolul 3) și legătura lor cu limita lui Ψ pentru $z \to 0$, care corespunde comportării pe termen lung și care este mărimea fundamentală care apare în teoria cinetică. Pentru a vedea mai clar lucrurile, paragraful despre operatorul entropiei și catastrofa Poincaré din capitolul 8 trebuie dezvoltate în continuare.

Descompunerea rezolvantului L poate fi scrisă cu ajutorul rezolvantului QLQ,

$$(L - z)^{-1} = [P + \mathcal{C}(z)][\vec{\Psi}(z) - z]^{-1}[P + \mathfrak{D}(z)] + \mathfrak{A}(z), \tag{B.1}$$

în care

$$\mathcal{C}(z) = -(QLQ - z)^{-1}QLP, \tag{B.2}$$

$$\mathfrak{D}(z) = -PLQ(QLQ - z)^{-1}, \tag{B.3}$$

$$\mathfrak{B}(z) = -Q(QLQ - z)^{-1}, \tag{B.4}$$

$$\bar{\Psi}(z) = PLP + \Psi(z), \tag{B.5}$$

unde Ψ este operatorul de ciocnire, definit prin (8.33). Operatorul de creaţie $\mathfrak{C}(z)$ „creează" corelaţii (vectori în subspaţiul Q) din vacuum (vectori în subspaţiul P). Similar, $\mathfrak{D}$ şi $\mathfrak{B}$ sînt operatori de distrugere şi propagare[1]. Inversia Laplace a ecuaţiei (B.1) dă soluţia ecuaţiei Liouville în variabila timp,

$$|\rho(t)\rangle = \frac{-1}{2\pi i}\int_B dz e^{-itz}\{[P + \mathfrak{C}(z)] \times$$

$$\times [\bar{\Psi}(z) - z]^{-1}[P + \mathfrak{D}(z)] + \mathfrak{B}(z)\}|\rho(0)\rangle, \tag{B.6}$$

în care $\langle J\alpha|\rho(t)\rangle$ este densitatea „în fază" şi B este o linie paralelă cu axa z reală, direcţionată de la dreapta spre stînga şi situată deasupra tuturor singularităţilor integrandului. Proiecţia P a ecuaţiei (B.6) verifică ecuaţia principală nemarkoviană exactă, obţinută de Résibois şi de mine cu cîţiva ani în urmă[1,2],

$$\frac{\partial}{\partial t} P|\rho\rangle = -iPLP \cdot P|\rho\rangle - \int_0^t d\tau G(t-\tau)P|\rho(\tau)\rangle +$$

$$+ F(t)Q|\rho(0)\rangle, \tag{B.7}$$

în care G şi F sînt inversele transformărilor Laplace ale lui Ψ şi $\mathfrak{D}$. După cum se poate vedea din ecuaţia (B.7), evoluţia lui $P|\rho(t)\rangle$ depinde de valorile lui $P|\rho(t)\rangle$ la timpi anteriori şi de corelaţiile iniţiale. La limita timpilor lungi $t \to \infty$ ecuaţia (B.7) poate fi înlocuită totuşi — în condiţii convenabile — cu următoarea ecuaţie cinetică Markov, obţinută de Résibois şi de mine,

$$i\frac{\partial}{\partial t} P|\rho(t)\rangle = \Omega\Psi(i0+)P|\rho(t)\rangle, \tag{B.8}$$

care este ecuaţia (8.34), corectată cu operatorul Ω.

Natura lui $\Psi(i0+)$ şi $\mathfrak{C}(i0^+)$ impune restricţii asupra proprietăţilor invarianţilor dinamici, după cum s-a văzut în ecuaţia (8.35). Mai departe, arătînd că

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t d\tau \exp(-i\tau L) = E = \lim_{z\to i0+} z(z - L)^{-1}, \tag{B.9}$$

în care E este operatorul de proiecție al lui L pe spațiul nul — (subspațiul invariantului dinamic). Frey a arătat cum sînt legați între ei invarianții, mediile peste un timp infinit și valoarea limitei lui $\overline{\Psi}$ pentru $z \to i0+$[3,4]. El a arătat că atunci cînd $[z - \overline{\Psi}(z)]^{-1}$ posedă un pol simplu ca singularitate la $z = 0$ și cînd

$$P|g\rangle = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau P e^{-i\tau L} P|f\rangle, \qquad \text{(B.10)}$$

atunci lui $P|g\rangle$ îi corespunde numai un $P|f\rangle$ dacă și numai dacă $\overline{\Psi}(z) \to 0$, cînd $z \to i0+$. Figura B.1 este o reprezentare schematică a relației dintre valoarea inițială a mediei temporale $P|f\rangle$ de mai sus și valoarea ei finală $P|g\rangle$, ca o funcție de $\Psi(i0+)$. Condiția $\overline{\Psi}(i0+) = 0$ este echivalentă cu acest rezultat, dacă și numai dacă zero

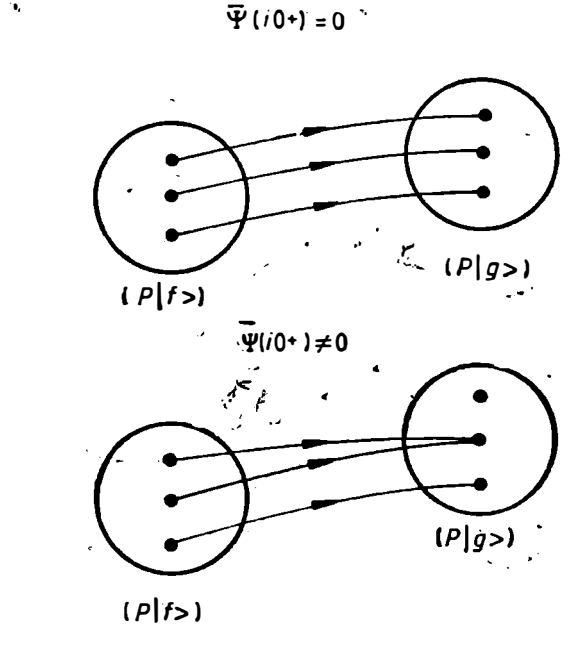


Fig. B.1 Neanularea lui $\overline{\Psi}(i0+)$ și relația între stările inițiale $P|f\rangle$ și proiecția P a mediilor la timp infinit corespunzătoare $P|g\rangle$.

este singurul vector din subspațiul P ortogonal pe fiecare invariant[3].

Să considerăm exemplul studiat de Stey[3], menționat mai sus. Sistemul are un grad de libertate, iar starea (J, α), exprimată în variabile acțiune-unghi evoluează conform cu ecuațiile lui Hamilton,

$$\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial \alpha}; \qquad \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial J} \tag{B.11}$$

și hamiltonianul este luat sub forma

$$H(J, \alpha) = \omega J - 2V \sin(\alpha). \tag{B.12}$$

Din soluția ecuației (B.11) vedem că sînt posibile două tipuri de curgere. Primul, cînd $\omega \neq 0$, în care fiecare regiune mărginită din fluidul fazelor în planul (J, α) suferă o deformare periodică, efectuînd în același timp o mișcare oscilatorie într-o bandă paralelă cu axa α (vezi fig. B.2). Al doilea tip de mișcare apare la limita $\omega \to 0$, la care fiecare regiune curge paralel cu axa J și se extinde continuu de-a lungul liniei de curgere, devenind infinit de lungă cînd $t \to \infty$ (vezi fig. B.3). La limita $\omega \to 0$,

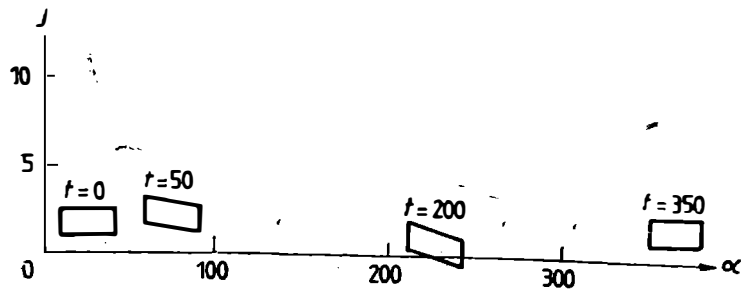


Fig. B.2. Curgere oscilatorie în spațiul fazelor ($\omega \neq 0$).

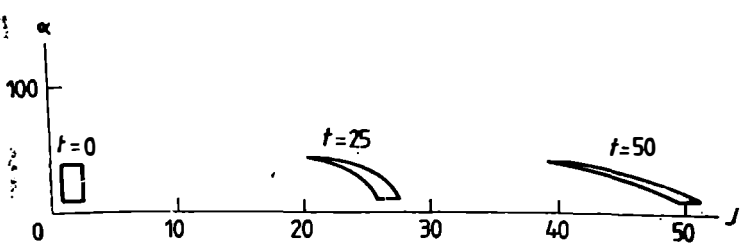


Fig. B.3. Curgerea neoscilatorie nemărginită în spațiul fazelor ($\omega = 0$).

distanța dintre puncte în planul (J, α) diverge, cînd $t \to \infty$.

Pentru analizarea acestui sistem din punctul de vedere al ecuației Liouville (2.12), întîi examinăm elementele matricei operatorului Liouville (2.13). Prin definiția lui L avem

$$\langle J\alpha|L|f\rangle = -\mathrm{i}\left(\frac{\partial H}{\partial J}\frac{\partial}{\partial \alpha}\langle J\alpha|f\rangle - \frac{\partial H}{\partial \alpha}\frac{\partial}{\partial J}\langle J\alpha|f\rangle\right) \tag{B.13}$$

și

$$\langle J_1\alpha_1|L|J_2\alpha_2\rangle = -\mathrm{i}[\omega\delta'(\alpha_1-\alpha_2)\delta(J_1-J_2) + 2V\cos(\alpha_1)\delta(\alpha_1-\alpha_2)\delta^1(J_1-J_2)]. \tag{B.14}$$

Prin diagonalizarea lui L, obținem (vezi Stey[3]) elementele de matrice ale rezolvantului lui L; pentru $\omega \neq 0$,

$$\langle J_1\alpha_1|(L-z)^{-1}|J_2\alpha_2\rangle = \delta\left[J_1 - J_2 - \frac{2V}{\omega}(\sin\alpha_1 - \sin\alpha_2)\right]\cdot \frac{1}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}n(\alpha_1-\alpha_2)}}{(n\omega - z)}. \tag{B.15}$$

Funcția „delta" din ecuația (B.15) exprimă restrînge rea tranzițiilor numai la cele de pe suprafața de energie Inversarea Laplace a ecuației (B.15) dă

$$\langle J_1\alpha_1|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tL}|J_2\alpha_2\rangle = \delta\left[J_1 - J_2 - \frac{2V}{\omega}(\sin\alpha_1 - \sin\alpha_2)\right]\cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty}\delta(\alpha_1 - \alpha_2 - \omega t + 2\pi l). \tag{B.16}$$

Seria de funcții delta din ecuația (B.16) descrie mișcarea variabilei unghiulare în spațiul fazelor.

Pentru a studia distribuția valorilor lui J peste un ansamblu statistic, introducem descompunerea P, Q a ecuațiilor (8.29) și (B.1) și definim P prin elementele sale de matrice,

$$\langle J_1\alpha_1|P|J_2\alpha_2\rangle = \frac{\delta(J_1 - J_2)}{2\pi}; \tag{B.17}$$

$\langle J_1\alpha_1|P|\rho(t)\rangle$ cuprinde astfel variabilele legate de densitatea—în—acţiune. Pentru acest caz s-a dat o evaluare explicită a operatorului de ciocnire $PLP = 0$, $\bar{\Psi} = \Psi$ şi

$$\langle J_1\alpha_1|\Psi(z)|J_2\alpha_2\rangle = \frac{1}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(J_1-J_2)}\bar{\Psi}_k(z), \quad \text{(B.18)}$$

în care

$$\Psi_k(z) = z - \left[\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{J}_\nu^2(\beta k)/(z-\mu\omega)\right]^{-1} =$$

$$= z - \left\{\frac{1}{i}(1 - e^{(2\pi i/\omega)z})^{-1}\int_0^{2\pi/\omega} dt\, e^{itz}\mathfrak{J}_0\left[2\beta k \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right)\right]\right\}^{-1}, \quad \text{(B.19)}$$

unde $\beta = 2V/\omega$ iar $\mathfrak{J}_\nu(x)$ este funcţia Bessel de primul tip. Studiind comportarea pentru valori z mici ale valorilor proprii ale operatorului de ciocnire, obţinem

$$\Psi_k(z) \sim [1 - \mathfrak{J}_0^{-2}(\beta k)]z \to 0, \quad \text{(B.20)}$$

cînd $z \to i0+$ şi $\omega \neq 0$ cu condiţia ca βk să nu fie egal cu valoarea zero a lui $\mathfrak{J}_0(x)$. Transformata Fourier $\tilde{g}(k)$ a mediei peste un timp infinit al unei stări $\langle J\alpha|P|\rho(t)\rangle$, a cărei valoare iniţială are ca transformată Fourier $\tilde{f}(k)$, este, conform cu ecuaţiile (8.32) (B.18) şi (B.19), dată de

$$\tilde{g}(k) = \mathfrak{J}_0^2(\beta k)\tilde{f}(k), \quad \text{(B.21)}$$

care este ecuaţia (B.10) pentru acest caz. Condiţiile asociate cu rezultatele ecuaţiei (B.10) sînt satisfăcute aici; se poate demonstra aceasta prin calculul explicit al rezolvantului QLQ. Într-adevăr, ecuaţia (B.21) arată imediat că există o corespondenţă bijectivă între $\tilde{g}(k)$ şi $\tilde{f}(k)$, dacă şi numai dacă $\mathfrak{J}_0(\beta k) \neq 0$, care este satisfăcută, dacă şi numai dacă $\bar{\Psi}(i0+) = 0$. Soluţia ecuaţiei (B.7) poate fi obţinută prin transformarea Laplace inversă, o dată ce

s-au calculat $\bar{\Psi}(z)$, $[z - \bar{\Psi}(z)]^{-1}$ și rezolvantul lui QLQ. Ea se poate scrie sub forma

$$\langle J_1\alpha_1|P|\rho(t)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\alpha_2 \times$$

$$\times\, h\left(J_1 - \frac{2V}{\omega}\,[\sin\alpha_2 - \sin(\alpha_2 - \omega t)],\ \alpha_2 - \omega t\right), \tag{B.22}$$

în care $\langle J_1\alpha_1|P|\rho(0)\rangle = h(J_1, \alpha_1)$, iar h este periodic, cu perioada 2π în α_1. Astfel, observăm că atunci cînd $\omega \neq 0$ și $\bar{\Psi}(i0+) = 0$, soluția de mai sus este periodică în timp, cu perioada T, în care $T = 2\pi/\omega$ este timpul de recurență Poincaré. Pe de altă parte la limita $\omega \to 0$, timpul de recurență Poincaré tinde spre infinit și ecuația (B.19) arată că

$$\lim_{\omega\to 0} \Psi_k(z) = \frac{-i\,|2Vk|^2}{(|2Vk|^2 - z^2)^{1/2} - iz};\ \mathrm{im}(z) > 0 \tag{B.23}$$

și astfel:

$$\lim_{z\to i0+}\ \lim_{\omega\to 0} \Psi_k(z) = 2i\,|Vk|. \tag{B.24}$$

Mai mult, cînd $\omega \to 0$ ecuația (B.21) devine, simplu

$$\tilde{g}(k) = 0. \tag{B.25}$$

Astfel, corespondența bijectivă dintre $\tilde{f}(k)$ și $\tilde{g}(k)$, menționată mai sus, nu mai este satisfăcută: pentru toate stările inițiale convenabile media la timp infinit este aceeași — zero. Acest fapt este desigur în concordanță completă cu valoarea diferită de zero a operatorului de ciocnire asimptotic din ecuația (B.24). Mai mult, la limita $\omega \to 0$ ecuația (B.22) tinde spre

$$\langle J_1\alpha_1|P|\rho(t)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\alpha_2 b(J_1 - 2tV\cos(\alpha_2),\ \alpha_2). \tag{B.26}$$

Limitele superioare ale vitezei de relaxare, relaxare care acum este posibilă, au fost obținute prin aplicarea inegalității lui Hölder. Pentru toate valorile $q > 2$ și $\omega = 0$,

$$|\langle J_1\alpha_1|P|\rho(t)|\leqslant \frac{C}{|2Vt|^{1/q}}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}J\,[\operatorname*{Sup}_{0\leqslant x\leqslant 2\pi} |h(J, \alpha)|]^q\right\}^{1/q}, \tag{B.27}$$

în care C este o constantă. Acest rezultat ne sugerează să ne amintim că un rezultat important privind curgerea unei regiuni a fluidului fazelor este, în acest model, următorul: fiecare regiune trebuie să revină la forma inițială după o perioadă $2\pi/\omega$. Cînd $\omega = 0$, fiecare regiune, indiferent cît de mică, de arie diferită de zero, devine *infinit de extinsă*, paralel cu axa J, cînd $t \to \infty$. Astfel, vedem că atunci cînd $\Psi(i0+) \neq 0$, ideea de traiectorie deterministă în spațiul fazelor poate fi operațional utilă la limita timpului lung, *numai* cînd starea inițială a sistemului este cunoscută *exact*. În legătură cu aceasta, descrierea prin ecuația cinetică devine de aceea foarte interesantă. Analogia cu sistemele cu amestecare trebuie de asemenea accentuată. S-a făcut o comparație a soluției ecuației cinetice (B.8) cu dezintegrarea de lungă durată a membrului drept al ecuației (B.26). Considerînd

$$h(J_1\alpha_1) = \frac{\delta(J_1 - J_2)}{2\pi} \tag{B.28}$$

și limitîndu-ne la cea mai simplă aproximație $\Omega = 1$ pentru Ω, din ecuația (B.8) obținem ecuația (8.34), care, prin utilizarea valorii dată în ecuația (B.24) dă[3]

$$\langle J_1\alpha_1 | Pe^{-it\psi(i0+)} | \rho(0)\rangle = \frac{1}{|2\pi Vt|}\left[1 + \left(\frac{J_1 - J_2}{2Vt}\right)^2\right]^{-1}. \tag{B.29}$$

Din ecuația (B.26) obținem următorul rezultat

$$\langle J_1\alpha_1 | Pe^{-itL} | \rho(0)\rangle = \frac{1}{|2\pi Vt|}\cdot\left[1 - \left(\frac{J_1 - J_2}{2Vt}\right)^2\right]^{-1/2}. \tag{B.30}$$

Observăm că ecuațiile (B.29) și (B.30) sînt în bună concordanță pentru $t \to \infty$ și că distribuția inițială, deși cu număr infinit de maxime ca funcție de J, conduce la o distribuție uniformă a acțiunii cînd $t \to \infty$. Aceasta nu se întîmplă cînd distribuția inițială α are un număr infinit de maxime în jurul unei anumite valori: cu alte cuvinte, atunci cînd se consideră o traiectorie.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Prigogine, *Non-equilibrium Statistical Mechanics*, New York, Interscience, 1962, I. Prigogine, C. George, F. Henin și L. Rosenfeld, „Chem. Scripta", **4**, (1973), 5.

2. I. Prigogine şi P. Résibois, „Physica", **27**, (1961), 629; I. Prigogine şi A. Grecos, *Problems in the Foundations of Physics*, Varenna, Italy International School of Physics „Enrico Fermi", 1977.
3. G.C. Stey, *„Physics Letters"*, **69 A**, (1978), 151.
4. I. Prigogine, A. Grecos şi C. George, „Proceedings of the National Academy of Sciences", **73**, (1976), 1802.

ANEXA C. ENTROPIA, MĂSURAREA ŞI PRINCIPIUL SUPRAPUNERII ÎN MECANICA CUANTICĂ

Stări pure şi amestecuri

Aşa cum am menţionat în capitolul 3, în mecanica cuantică se face o distincţie fundamentală între stări pure (funcţii de undă) şi amestecuri reprezentate de matrice de densitate. Stările pure ocupă o poziţie privilegiată în mecanica cuantică, oarecum asemănătoare cu orbitele din mecanica clasică. Aşa cum indică ecuaţia lui Schrödinger (vezi ecuaţiile (3.17) şi (3.18)), stările pure sînt transformate în alte stări pure în timpul evoluţiei temporale. Mai mult, observabilele sînt definite ca operatori hermitici, care transformă vectori din spaţiul Hilbert în ei înşişi. Aceşti operatori păstrează de asemenea stările pure. Legile de bază ale mecanicii cuantice pot fi astfel totdeauna formulate fără a invoca descrierea cu ajutorul matricei de densitate a stărilor corespunzătoare amestecurilor. Utilizarea acelei descrieri este considerată a fi numai o problemă de convenienţă practică sau aproximaţie. Situaţia este similară cu cea considerată în dinamica clasică, în care elementul de bază care corespunde stării pure este orbita sau traiectoria unui sistem dinamic (vezi, în particular, capitolele 2 şi 7).

În capitolul 3 s-a dat răspuns la întrebarea: este mecanica cuantică completă? Am văzut că unul dintre motivele pentru care se pune această întrebare, în ciuda succesului remarcabil al mecanicii cuantice din ultimii cincizeci de ani, este dificultatea resimţită în încorporarea procesului de măsurare (vezi paragraful „Problema măsurătorii", din capitolul 3). Am văzut că procesul de măsurare transformă o stare pură într-un amestec şi de aceea nu

poate fi descris prin ecuația lui Schrödinger, care transformă o stare pură în altă stare pură.

În ciuda unor discuții numeroase (vezi frumoasa relatare a lui d'Espagnat[1]), această problemă este departe de a fi fost rezolvată. Conform cu d'Espagnat (p. 161) „Problema (măsurătorii) este considerată inexistentă sau banală de un impresionant grup de fizicieni teoreticieni, însă pentru un număr mai mic, dar în creștere continuă, de colegi ai lor ea prezintă dificultăți aproape insurmontabile".

Nu vreau să adopt în această controversă o poziție prea dură, deoarece, pentru scopul prezent, procesul de măsurare este pur și simplu o ilustrare a problemei ireversibilității în mecanica cuantică.

Indiferent de poziția adoptată, distincția fundamentală dintre stări pure și amestecuri și poziția privilegiată a stărilor pure în teorie trebuie abandonate. Astfel, problema este găsirea unei justificări fundamentale pentru această pierdere de distincție. Este remarcabil că introducerea operatorului entropiei M (vezi paragraful asupra ireversibilității și formalismul mecanicii clasice și cuantice în capitolul 8) ca un obiect fundamental al teoriei atrage după sine tocmai această pierdere de distincție între stări pure și amestecuri.

Obiectul acestei anexe este de a schița o demonstrație a acestei afirmații. Pentru detalii mai numeroase, cititorul este trimis la articolul ce se va publica în curînd de Misra, Courbage și subsemnatul[2], pe care se bazează această anexă.

Operatorul entropie și generatorul mișcării

De ce trebuie să depășim formularea standard a mecanicii cuantice în care operatorul hamiltonian este generatorul mișcării, conform cu ecuația lui Schrödinger (3.17)? Să presupunem că avem (vezi ecuația (7.27), în care pentru comoditate semnul lui D a fost schimbat)

$$i[H, M] \equiv D \geqslant 0. \tag{C.1}$$

Putem atunci privi pe D ca operatorul producției de entropie microscopică. Pare natural să presupunem că măsură-

torile lui M și D sînt mutual compatibile. După cum se știe, aceasta implică

$$[M, D] = 0. \tag{C.2}$$

Ecuația (C.2) poate fi considerată o „condiție suficientă" pentru tot ce urmează. Această condiție poate fi slăbită, dar nu este necesar să ne ocupăm aici de detalii.

Motivul fundamental pentru care (C.1) și (C.2) nu pot fi satisfăcute de un operator M este că operatorul hamiltonian H joacă un rol dublu în mecanica cuantică (vezi paragraful asupra particulelor și disipării, în capitolul 8). În afară de generarea evoluției în timp, H reprezintă energia sistemului. Deci el trebuie să fie mărginit inferior,

$$H \geqslant 0. \tag{C.3}$$

Pentru a vedea incompatibilitatea dintre pozitivitatea hamiltonianului H și condițiile (C.1) și (C.2), să considerăm identitatea

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle e^{-\mathrm{i}Mt}\Psi,\ He^{-\mathrm{i}Mt}\Psi\rangle = -\mathrm{i}\langle e^{-\mathrm{i}Mt}\Psi,\ [H,\ M]e^{-\mathrm{i}Mt}\Psi\rangle =$$

$$= -\langle\Psi,\ D\Psi\rangle. \tag{C.4}$$

Ultima egalitate rezultă din faptul că M și D comută, astfel încît $e^{\mathrm{i}Mt}\ De^{-\mathrm{i}Mt} = D$. Integrarea ambilor membri ai ecuației (C.4) de la 0 la t dă

$$\langle e^{-\mathrm{i}Mt}\ \Psi,\ He^{-\mathrm{i}Mt}\ \Psi\rangle - \langle\Psi,\ H\Psi\rangle = -t\langle\Psi,\ D\Psi\rangle$$

sau

$$\langle\Psi,\ H\Psi\rangle = t\langle\Psi,\ D\Psi\rangle + \langle e^{-\mathrm{i}Mt}\ \Psi,\ He^{-\mathrm{i}Mt}\ \Psi\rangle, \tag{C.5}$$

deoarece

$$H \geqslant 0,\ \langle\Psi,\ H\Psi\rangle \geqslant t\langle\Psi,\ D\Psi\rangle,$$

pentru toate valorile lui t, ceea ce este însă imposibil, cu excepția cazurilor banale în care $D = 0$.

Există o legătură interesantă între inexistența operatorului entropiei M și imposibilitatea (observată de Pauli[3]) de a defini un operator al timpului T în formularea obișnuită a mecanicii cuantice. Un astfel de operator al timpului ar fi conjugat canonic cu generatorul H al grupului de evoluție în timp (vezi, de asemenea, paragraful intitulat „Este mecanica cuantică completă?", din Capitolul 3 și

cel intitulat „Construcția operatorului entropie și teoria transformării", din capitolul 8), adică

$$i[H, T] = I. \tag{C.6}$$

Dacă însă există un operator autoadjunct T care satisface ecuația (C.6), se poate obține un operator al entropiei M, care satisface ecuațiile (C.1) și (C.2) considerînd simplu pe M ca funcție monotonă de T

$$M = f(T).$$

Imposibilitatea de a defini operatorul entropiei M' inexistența unui operator al timpului în mecanica cuantică și problema interpretării și justificării relației de incertitudine energie-timp sînt astfel legate între ele. Originea lor comună este faptul că în formularea uzuală a mecanicii cuantice generatorul H al grupului translației timpului este identic cu operatorul energiei sistemului. Pentru a fi capabili să definim operatorul entropie M, este necesar să înlăturăm această degenerare. Cea mai simplă modalitate de a înlătura degenerarea este să recurgem la așa-numita formulare Liouville a dinamicii (cuantice) (vezi secțiunea intitulată „Reprezentările Schrödinger și Heisenberg", din capitolul 3). Obiectul fundamental al acestei formulări este grupul care descrie evoluția în timp a operatorilor de densitate. Așa cum s-a observat în capitolul 3, generatorul grupului de translație a timpului este acum operatorul Liouville L, definit prin ecuația (vezi ecuațiile (3.35) și (3.36))

$$L\rho = [H, \rho]. \tag{C.7}$$

De aceea, să investigăm existența lui M în conjuncție cu evoluția în timp, generată de operatorul Liouville.

Superoperatorul entropie

Un avantaj important al utilizării formulării Liouville a dinamicii cuantice provine din aceea că generatorul L al grupului translației temporale nu mai este constrîns fizic să fie mărginit inferior. De fapt, dacă spectrul lui H se extinde de la 0 la $+\infty$, spectrul lui L este întreaga dreaptă reală. Posibilitatea de a-l defini pe M ca pe un „superoperator" (vezi paragraful intitulat „Ireversibilitatea

și formalismul mecanicii clasice și cuantice", din capitolul 8) care satisface relațiile

$$\mathrm{i}[L,\ M] = D \geqslant 0$$

și

$$[M,\ D] = 0 \tag{C.8}$$

nu este exclusă de argumentul menționat anterior.

Ca și în mecanica clasică, trebuie impuse condiții suplimentare (vezi paragraful asupra sistemelor ergodice din capitolul 2); M nu poate exista în ambele cazuri care urmează:

1) H are un spectru pur discret;

2) H are un spectru continuu, dar mărginit.

În terminologie fizică, aceasta înseamnă că superoperatorul entropiei nu poate exista pentru un sistem finit, extins, constînd numai dintr-un număr finit de particule. Aceasta dovedește în mod clar că problema este cu mult mai complicată decît cea pentru mecanica clasică, deoarece în anexa A, M a fost construit pentru un sistem clasic finit, care implica numai un singur grad de libertate.

O proprietate de importanță fundamentală a superoperatorului entropiei M este că el este în mod necesar *nefactorizabil*. Aceasta înseamnă că $M\rho$ ***nu*** este de forma

$$M\rho = A_1 \rho A_2, \tag{C.9}$$

în care A_1 și A_2 sînt în mod obișnuit operatori autoadjuncți. O primă remarcă: dacă M ar fi factorizabil, ar putea fi scris în forma mai simplă

$$M\rho = A\rho A, \tag{C.10}$$

utilizînd proprietăți generale, ca de exemplu conservarea hermiticității (vezi nota 2). Un astfel de operator factorizabil ar conserva stările pure. De fapt ar transforma simplu pe $|\Psi\rangle$ în $A|\Psi\rangle$ (vezi ecuația (3.30)).

Nefactorizabilitatea lui M este de aceea o proprietate foarte importantă. De fapt, dacă $M\rho$ este dat de ecuația (C.10), nu este dificil de verificat că relațiile de comutare (C.8) pentru M conduc la următoarele relații pentru A:

$$\begin{aligned} \mathrm{i}[H,\ A] &= D_1 \geqslant 0, \\ \mathrm{i}[D_1,\ A] &= cA^2, \end{aligned} \tag{C.11}$$

în care c este un număr real. Cele trei cazuri ce apar (corespunzătoare lui $c = 0$, $c > 0$ și $c < 0$) pot fi eliminate separat, după cum urmează:

1. $c = 0$. Argumentul precedent arată acum că $[H, A] = D_1 = 0$. Aceasta, împreună cu ecuația (C.10), conduce atunci la relația

$$i[L, M] \equiv D \equiv 0, \tag{C.12}$$

care înseamnă că M este un invariant al mișcării.

2. $c > 0$. În acest caz,

$$D_1 \geqslant 0,$$
$$i[D, A] = cA^2. \tag{C.13}$$

Acest caz poate fi studiat cu ajutorul analogiei formale cu paragraful al doilea al anexei de față, operatorul pozitiv D_1 joacă rolul lui H, A joacă rolul lui M și cA^2 rolul lui D. De aceea putem conclude direct că $A^2 = 0$ și deci că M este dat de ecuația (C.10).

Considerațiile precedente ne conduc astfel la următoarele concluzii. Pentru sisteme cuantice infinite există posibilitatea de a lărgi algebra observabilelor, astfel încît să includă un operator M care să reprezinte entropia de neechilibru. Operatorul M poate fi definit însă numai ca un superoperator nefactorizabil. Includerea unui operator al entropiei (în mod necesar nefactorizabil) printre observabile cere astfel ca stările pure să-și piardă poziția privilegiată în teorie și ca stările pure și amestecate să fie tratate pe bază egală. Din punct de vedere fizic, aceasta înseamnă că pentru sisteme avînd entropia ca observabilă, distincția dintre stări pure și stări amestecate trebuie să înceteze să aibă sens operațional și să existe limitări ale posibilității de a realiza suprapunerea coerentă a stărilor cuantice (vezi paragraful intitulat „Problema măsurătorii", din capitolul 3).

Evident, această concluzie la care am ajuns, ca o consecință *logică* a teoriei noastre pentru operatorul entropiei, trebuie elucidată în continuare printr-o analiză a rațiunii fizice a pierderii distincției dintre stări pure și stări amestecate.

Situația sistemelor clasice a fost discutată în mod repetat (vezi capitolele 3, 7, 8 și 9). Am văzut că există în prezent două mecanisme care conduc la instabilitatea mișcării, care, la rîndul lor interzic „observarea" unor traiectorii bine definite. Este de așteptat că rațiunea fizică pentru pierderea distincției dintre stări pure și stări amestecate ale sistemelor cuantice cu un operator al en-

tropiei este un analog cuantic convenabil al instabilității discutate mai sus.

Din nou, ca și în mecanica clasică, poate exista mai mult decît un mecanism implicat. Acesta poate fi existența unor analogi ai sistemelor clasice cu proprietăți la amestecare puternice sau existența catastrofei Poincaré pentru sisteme cuantice (vezi paragraful asupra operatorului entropie și catastrofa Poincaré, din capitolul 8). Un exemplu simplu pentru sisteme clasice în care operatorul asimptotic al ciocnirii $\Psi(z)$ pentru $z \to 0$ nu se anulează a fost discutat în anexa B. Situații similare există în cazul cuantic și joacă un rol esențial în deducerea ecuațiilor cinetice (vezi ecuația (8.34)). O formulare matematică riguroasă a mecanismului instabilității cuantice va face obiectul lucrărilor viitoare. Este totuși satisfăcător că principiul al doilea al termodinamicii, interpretat ca principiu dinamic cu ajutorul existenței unui operator M, ne cere să renunțăm la distincția între stări pure și stări amestecate tocmai în situația în care ne așteptăm ca această distincție să fie fizic neobservabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. B. d'Espagnat, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, ed. a 2-a, Menlo Park, California, Benjamin, 1976.
2. B. Misra, I. Prigogine și M. Courbage, „Proceedings of the National Academy of Sciences", (sub tipar).
3. Vezi M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics*, New York, Wiley-Interscience, 1974, p. 141.

ANEXA D. COERENȚA ȘI CARACTERUL ALEATORIU ÎN TEORIA CUANTICĂ

Operatori și superoperatori

În capitolul 9 accentul s-a pus pe rolul important al instabilității în fundamentarea fizicii statistice. În anexa A s-a demonstrat posibilitatea de a obține procese sto-

chastice (Markov) pornind de la dinamica deterministă, printr-o „schimbare de reprezentare" neunitară care nu atrage după sine nici o pierdere de informație. Este posibil să definim această schimbare de reprezentare cu condiția ca dinamica sistemului să aibă un grad de stabilitate convenabil de înalt. Aceasta dovedește că o teorie probabilistă poate totuși fi „completă" și „obiectivă".

Punctul de vedere adoptat în anexa A este următorul: atunci cînd un sistem dinamic (clasic) este suficient de instabil nu mai putem vorbi de traiectorii și sîntem obligați să adoptăm o abordare fundamental diferită, aceea a evoluției funcțiilor de distribuție (sau a pachetelor de traiectorii) în spațiul fazelor. Tranziția de la funcțiile de distribuție la un singur punct din spațiul fazelor nu poate fi efectuată în astfel de condiții (vezi paragraful despre timp și schimbare din capitolul 9).

În teoria cuantică coordonatele și impulsurile își păstrează sensul, iar măsurătorile pot delimita într-un spațiu al fazelor adecvat o regiune în care sistemul este localizat.

Se poate pune atunci întrebarea: există alte circumstanțe similare cu cele legate de formularea teoriei cuantice, în care tranziția de la funcțiile de distribuție în spațiul fazelor la traiectorii individuale este de asemenea imposibilă?

În mod obișnuit se adoptă o altă atitudine: tranziția la o singură traiectorie se efectuează înainte de a se pune problema relației dintre mecanica clasică și cea cuantică. Conceptele de traiectorie clasică și de funcție de undă cuantică sînt însă atît de diferite, încît este dificil să le comparăm într-un mod semnificativ.

Tipul de problemă cu care ne întîlnim aici este cu totul diferit de cel întîlnit în teoria clasică. Acolo ne ocupăm cu sisteme instabile „dezordonate" — de fapt, atît de dezordonate încît devine posibil să definim funcțiile Liapunov în strînsă legătură cu entropia. Spre deosebire de acest caz, tranziția de la mecanica clasică la cea cuantică nu afectează reversibilitatea fundamentală a dinamicii clasice (vezi capitolul 3). Mai mult, așa cum am menționat în capitolul 3, în paragraful asupra dezintegrării particulelor instabile, toate sistemele finite ale mecanicii cuantice au un spectru de energie discret și deci o mișcare pur periodică. În acest sens teoria cuantică conduce la o comportare mai „coerentă" a mișcării decît teoria clasică. Acesta poate fi considerat un argument fizic puter-

nic împotriva oricărei încercări de a înțelege teoria cuantică cu ajutorul variabilelor „ascunse" sau al modelelor stochastice tradiționale. Dimpotrivă, această coerență superioară pare să indice că teoria cuantică ar trebui să corespundă unei teorii clasice „supradeterminate". Ca alternativă, se pare că efectele cuantice conduc la corelații între traiectoriile clasice, vecine, din spațiul fazelor. Vechea imagine Bohr—Sommerfeld a unor celule ale fazelor de arie h exprimă într-un mod intuitiv același lucru.

Pentru a exprima această idee într-un mod nou, precis[1], trebuie reintrodusă o distincție fundamentală între operatori și superoperatori[2]. Distincția a fost deja discutată în capitolul 8 în paragraful intitulat „Ireversibilitate și formalismul mecanicii clasice și cuantice". S-a menționat de asemenea (ecuația (3.35) și anexa C) că operatorul Liouville este un superoperator factorizabil. Prin definiție, un superoperator factorizabil F poate fi scris ca $A_1 \times \times A_2$ (vezi ecuația (C.9)), cu semnificația

$$F\rho = (A_1 \times A_2)\rho = A_1 \rho A_2. \tag{D.1}$$

Utilizînd această notație avem pentru superoperatorul Liouville

$$L = \frac{1}{\hbar}(H \times I - I \times H). \tag{D.2}$$

Factorizabilitatea superoperatorilor cuantici este o proprietate fundamentală, fără analog clasic. De exemplu operatorul clasic Liouville L_{cl} este de asemenea un *superoperator*, deoarece el acționează asupra funcției de distribuție (care este o funcție de cele *două* mulțimi de variabile p și q și de aceea analoagă cu o matrice continuă). L_{cl} însă este exprimat cu ajutorul unei paranteze Poisson (vezi ecuația (2.13)) și nu este factorizabil.

Stabilirea unei corespondențe simple între superoperatorii clasici și cuantici va oferi o sursă de informații despre structura mecanicii cuantice.

Regulile clasice de comutare

În sistemele clasice cu un singur grad de libertate se pot introduce patru superoperatori de bază (între care doi sînt superoperatori de multiplicare),

$$Q,\ P,\ \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial P},\ -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial Q}. \tag{D.3}$$

Pentru a sublinia faptul că noi îi considerăm superoperatori care acționează asupra funcțiilor de distribuție, vom utiliza litere majuscule. Prin multiplicare cu i se obțin superoperatori hermitici.

Evident aceste patru mărimi satisfac două reguli independente de necomutare: una pentru P și $i(\partial/\partial P)$, alta pentru Q și $-i(\partial/\partial Q)$ (vezi paragraful asupra operatorilor și complementarității din capitolul 3). Spre deosebire de aceasta, teoria traiectoriei clasice este construită în întregime cu ajutorul funcțiilor Q și P și nu admite nici o relație de necomutare.

Teoria cuantică ocupă de aceea o poziție intermediară, deoarece conduce la o *singură* relație de necomutare între operatorii mecanicii cuantice q_{op}, p_{op}. În acest sens mecanica cuantică este „mai deterministă" decît teoria clasică a ansamblurilor și mai puțin deterministă decît teoria clasică a traiectoriei.

Ce se înțelege prin reguli de necomutare clasice? Această problemă este studiată în detaliu într-un articol recent de Cl. George și subsemnatul[1]. Așa cum se poate aștepta din analogia cu mecanica cuantică se obține următoarea corespondență:

Superoperatori	*Distribuția proprie*
Q	Valoare bine definită a lui Q
P	Valoare bine definită a lui P
$-i\dfrac{\partial}{\partial Q}$	Distribuție uniformă a lui Q
$i\dfrac{\partial}{\partial P}$	Distribuție uniformă a lui P

Regulile clasice de necomutare au de aceea o semnificație simplă: de exemplu, o funcție de distribuție nu poate simultan corespunde unei valori bine definite a lui Q și fi independentă de Q. Relațiile clasice de incertitudine exprimă de aceea o inconsistență „logică". Nimic însă nu ne poate împiedica să avem, ca în exemplul de mai sus o funcție de distribuție care să corespundă ambelor valori bine definite ale lui Q și P și astfel, unei traiectorii clasice.

Regulile cuantice de comutare

Să introducem acum mecanismele cuantice pentru patru superoperatori factorizabili exprimați cu ajutorul operatorilor q_{op}, p_{op} care satisfac relația de incertitudine a lui Heisenberg,

$$[p_{op}, q_{op}] = \frac{\hbar}{i} . \tag{D.4}$$

Acești patru superoperatori sînt

$$\frac{1}{2}(q_{op} \times I + I \times q_{op}), \frac{1}{2}(p_{op} \times I + I \times p_{op}),$$

$$\frac{1}{\hbar}(q_{op} \times I - I \times q_{op}), \frac{1}{\hbar}(p_{op} \times I - I \times p_{op}). \tag{D.5}$$

Există un izomorfism remarcabil între superoperatorii clasici (D.3) și cei cuantici (D.5). Regulile de comutare sînt identice și se poate scrie corespondența

$$\begin{aligned} Q &\leftrightarrow \frac{1}{2}(q_{op} \times I + I \times q_{op}), \\ i\frac{\partial}{\partial P} &\leftrightarrow \frac{1}{\hbar}(q_{op} \times I - I \times q_{op}), \\ P &\leftrightarrow \frac{1}{2}(p_{op} \times I + I \times p_{op}), \\ -i\frac{\partial}{\partial Q} &\leftrightarrow \frac{1}{\hbar}(p_{op} \times I - I \times p_{op}). \end{aligned} \tag{D.6}$$

Această corespondență ne permite să atribuim semnificație fizică „similară" acestor mulțimi de mărimi. Dar aceasta înseamnă că utilizînd combinații liniare și definiția (D.1) avem corespondența

$$p_{op} \leftrightarrow P - i\frac{\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial Q} , \quad q_{op} \leftrightarrow Q + i\frac{\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial P} . \tag{D.7}$$

Acest rezultat pare deosebit de interesant. Operatorii din spațiul Hilbert p_{op} și q_{op} nu pot fi exprimați cu ajutorul mărimilor P și Q, definite pe o traiectorie. Ei implică de asemenea superoperatorii care acționează asupra funcțiilor de distribuție. Acum putem vedea clar de ce starea pură a mecanicii clasice nu mai poate fi realizată în spațiul Hilbert: cuplarea superoperatorilor clasici prin constanta

universală h împiedică realizarea de ansambluri proprii corespunzătoare unor valori bine definite ale lui Q și P.

Dacă ar trebui să încercăm să trecem de la o funcție de distribuție continuă la un singur punct (o funcție δ), derivatele din expresia (D.7) ar tinde spre infinit și s-ar obține stări de energie infinită. Aceasta exprimă tocmai ideea corelațiilor impuse de h în spațiul fazelor.

Se vede că punctul de vedere al ansamblurilor, care a fost adesea susținut în trecut[3], clarifică poziția mecanicii cuantice față de teoria clasică. Nu apariția operatorilor necomutativi este caracteristica teoriei cuantice. Această trăsătură poate totdeauna fi incorporată în teoria clasică a ansamblurilor. Noua și unica trăsătură este reducerea celor patru superoperatori fundamentali (expresia (D.5)) cu ajutorul celor *două* combinații date în expresia (D.7). Reducerea se poate realiza numai cu condiția existenței unei constante universale având dimensiune fizică de acțiune (impuls × coordonată). Ca rezultat, conceptele de implus și de coordonată în spațiul Hilbert nu mai sînt independente, iar teoria cuantică pare o teorie clasică supradeterminată, în care mișcarea punctelor vecine nu poate fi prescrisă independent. Deși nu va exista niciodată o teorie „clasică" a mecanicii cuantice, o analogie apropiată de situația fizică ar fi mișcarea clasică a unei corzi în care mișcarea punctelor vecine nu mai poate fi prescrisă independent; dacă ar putea fi prescrisă, aceasta ar conduce la distorsiuni violente ale corzii și la stări de energie arbitrar de mare.

Concluzii

Așa cum am menționat mai sus în această anexă, putem de asemenea introduce operatori necomutativi și un principiu de complementaritate clasică în cadrul teoriei ansamblurilor.

Acest principiu are însă o semnificație banală: nu putem face afirmații contradictorii despre funcția de distribuție ρ. Noua trăsătură a mecanicii cuantice este că tipul de ansambluri ce pot fi construite este limitat de h. În plus, nu mai putem accepta limitarea la traiectorii unice și de aceea principiul complementarității capătă un statut fundamental în mecanica cuantică.

Trebuie subliniat că nu am apelat în această abordare a teoriei cuantice la perturbații datorate observatorului sau la alte elemente subiective.

Ca și în mecanica statistică, tranziția de la ansambluri la traiectorii este împiedicată de o modificare în structura spațiului fazelor. În mecanica statistică, instabilitatea mișcării joacă rolul decisiv (vezi capitolul 9 și anexele A și C). Aici structura operatorilor dinamici care descriu ansambluri cuantice conduce la o teorie care este atît completă cît și probabilistică.

În concluzie, problemele dificile care alcătuiau miezul celebrei dezbateri Einstein—Bohr asupra bazelor teoriei cuantice (vezi *The Philosophy of Quantum Mechanics*[3]), încep să ia forme noi: se pot într-adevăr lua în considerație teorii probabilistice care sînt complete și obiective. Departe de a fi o expresie a ignoranței, elementul probabilistic poate fi o expresie a noilor trăsături fundamentale din structura teoriei dinamice.

BIBLIOGRAFIE

1. Această discuție urmează unui recent articol de C. George și I. Prigogine, „Physica", **99 A**, (1979), 369.
2. I. Prigogine, Cl. George, F. Henin și I. Rosenfeld, „Chemica Scripta", **4** (1973), 51.
3. Pentru referiri la lucrarea lui Wigner, Moyal, Bopp și alții vezi M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics*, New York · Wiley, 1974, care include și o bibliografie bogată.

BIBLIOGRAFIE

Allen, P.M., „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.", **73**(3), 665, (1976).

Allen, P.M., Deneubourg, J.L. Sanglier, M., Boon, F. şi de Palma, A., *Dynamic urban models.* Reports to the Departement of Transportation, contractele TSC—1185 şi TSC—1460, 1977.

Allen, P.M., şi Sanglier, M., „J. Soc. Biol. Struct.". **1**, 265—280, (1978).

Arnold, L., *Stochastic differential equations,* Wiley—Interscience, New York, 1973.

Arnold, L., Horsthemke, W. şi Lefever, R., „Z. Physik" **B 29**, 367 (1978).

Balboyantz, A. şi Hiernaux, J., „Bull. Math. Biol.", **37**, 637 (1975).

Balescu, R., *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics,* Wiley—Interscience, New York, 1975.

Balescu, R. şi Brenig, L., *Relativistic covariance of non-equilibrium statistical mechanics,* „Physica", **54**, 504—521 (1971).

Barucha—Reid, A.T., *Elements of the theory of Markov processes and their applications,* McGraw—Hill, New York, 1960.

Bellemans, A. şi Orban, J., „Phys. Letters", **24 A**, 620 (1967).

Bergson, H., L'evolution créatrice, în *Oeuvres,* Editions, du Centenaire, PUF, Paris, 1963.

Bergson, H., Durée et simultanéité, în *Melanges,* PUF, Paris, 1972.

Bohr, N., „Atti Congr. Intern. Fis. Como"., **2**, 1927 (1928). De asemenea, „Nature Suppl." **121**, 78 (1928).

Bohr, N. „Dialectica", **2**, 312 (1948).

Boltzmann, L. „Wien. Ber.", **66**, 275 (1872).

Boltzmann, L., *Populäre Schriften,* Leipzig, 1905. Traducerea în limba engleză publicată în 1974 de Ed. Reidel, Dordrecht/Boston.

Bray, W., „J. Am. Chem. Soc.", **43**, 1262 (1921).

Briggs, T. şi Rauscher, W., „J. Chem. Educ.", **50**, 496 (1973).

Caillois, R., Avant propos à la dissymétrie. In *Coherences aventureuses,* Gallimard, Paris, 1976.

Chandrâsekhar, S., „Rev. Mod. Phys.", **15**, 1 (1943).

Chandrasekhar, S., *Hydrodynamic and hydromagnetic stability,* Clarendon, Oxford, 1961.

Chapman, S. şi Cowling, T G , *Kinetic theory of non-uniform gases,* Ed. a 3-a Cambrige University Press, 1970.

Clausius, R., „Ann Phys.", **125**, 353 (1865).

Currie, D.G., Jordan, T.F. şi Sudarshan, F.C.G., „Rev. Mod. Phys.", **35**, 350 (1963).

d'Alembert, J., Dimension, articol în l'Encyclopédie, vol. N. **1954**.

De Donder. Th., *L'affinité.* Revised edition de P. Van Rysselberghe, Gauthier—Villars, Paris, 1936.

d'Espagnat, B., *Conceptual foundations of quantum mechanics*, Ed. a 2-a, Benjamin, Reading, Massachusetts 1976
Dewel, G., Walgraef D. şi Borckmans, P. „Z. Physik.", **B 28**, 235 (1977).
Dirac, P.A.M., *The principles of quantum mecanics*. Ed. a 4-a. Clarendon, Oxford, 1958. (Ed. întîi 1930).
Ehrenfest, F. şi Ehrenfest, T., Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung der Mechanik. Encyl. Math. Wiss. **4**, 4, 1911 (traducere în limba engleză, *The conceptual foundations of statistical mechanics*, Cornell University Press, Ithaca, 1959).
Eigen, M. şi Schuster, P. „Naturwissenschaften", **65**, 341 (1978).
Eigen, M. şi Winkler, R., *Das Spiel*, Piper, München, 1975.
Einstein, A., Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein. „Verhandl. Deut. Phys. Gec.", **19**, 82—92 (1917).
Einstein, A. şi Besso, M., *Correspondence* 1903—1955, Hermann, Paris, 1972.
Einstein, A., şi Born, M., *Correspondence* 1916—1955, Scuil, 1969. (vezi scrisoarea din 7 septembrie 1944).
Einstein, A., Lorentz, H.A., Weyl, H. şi Minkowski., *The principle of reletivity*, Methuen, London, Dover edition, 1923.
Erneux, T., şi Hiernaux, J. Sub tipar.
Farquhar, I.E., *Ergodic theory in statistical mechanics*, Interscience New York, 1964.
Feller, W., *An Introduction to probability theory and its applications*, vol. I, Wiley, New York, 1957.
Forster, D., *Hydrodynamic Fluctuations, broken symmetry, and correlation functions*, Benjamin, New York, 1975.
George, Cl., Henin, F., Mayné, F. şi Prigogine, I., New quantum rules for dissipative systems, „Hadronic J.", **1**, 520—573 (1978).
George, Cl., Prigogine, I. şi Rosenfeld, L., The macroscopic level of quantum mechanics, „Kon. Danske Videns. Sels. Mat-fys. Mendeleev". **38**, 12 (1973).
Gibbs, J.W., On the equilibrium of heterogeneous substances, „Trans. Connecticut Acad.", **3**, 108—248: 243—524 (1875—78), (vezi „Collected Papers", Yale University Press, New Haven).
Gibbs, J.W., *Elementary pronciples in statistical mechanics*, Yale University Press, New Haven, 1902 (Dover reprint).
Glansdorff, P. şi Prigogine, I., *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*, Wiley—Interscience, 1971 New York, 1971.
Goldbeter, A. şi Caplan, R., „Ann. Rev. Biophys. Bioeng.", **5**, 449 (1976).
Goldstein, H., *Clasical Mechanics*, Addison—Wesley, Reading, Massachusetts, 1950.
Golubitsky, M. şi Schaeffer, D., An analysis of imperfect bifurcation. Proceedingd of the Conference on Bifurcation Theory and Application in Scientific Disciplines, „Ann. N.Y. Acad. Sci.", **316**, 127—133 (1970).
Grecos, A. şi Theodosopulu, M., On the theory of dissipative processes in quantum systems, „Acta Phys. Polon.", **A 50**, 749—765 (1976).
Haraway, D.J., *Crystals, fabrics, and fields*, Yale University Press, New Haven, 1976.
Heisenberg, W., „Z. Physik.", **33**, 879 (1925).
Henon, M. şi Heiles, C., „Astron. J.", **69**, 73 (1964).
Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. şi Bird, R.B., *The molecular theory of liquids*, Wiley, New York, 1954.
Hopf, E., „Ber. Math. Phys. Akad. Wiss." (Leipzig), **94**, 1 (1942).
Horsthemke, W. şi Malek—Mansour, M., „Z. Physik", **B 24**, 307 (1976).

Jammer, M., *Conceptual development of quantum mechanics*, McGraw—Hill, New York, 1966.
Jammer, M., *The phylosophy of quantum mechanics*, Wiley, New York, 1974.
Kaufmann, S., Shynko, R. şi Trabert, K., „Science", **199**, 259 (1978).
Kawakubo, T., Kabashima, S. şi Tsuchiya, Y., „Progr. Theo. Phys." **64**, 150 (1978).
Kolmogorov, A.N., „Dokl. Akad. Nauk., USSR", **98**, 527 (1954).
Körös, E., în *Far from equilibrium*, editori A. Pacault şi C. Vidal, Springer Verlag, Berlin, 1978.
Koyré, K., *Etudes Newtoniennes*, Gallimard, Paris, 1968.
Lagrange, J.L. *Theorie des fonctions analytiques*, Imprimerie de la République, Paris, 1796.
Landau, L. şi Lifshitz, E.M., *Quantum Mechanics*, Pergamon, Oxford, 1960.
Landau, L. şi Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*, Ed. a 2-a, Addison—Wesley, Reading, Massachusetts, 1968.
Leclerc, Ivor., Whitehead's metaphysics, Allen&Unwin, London, 1958.
Lefever, R., Herschkowitz—Kaufman, M. şi Turner, J.W., „Phys. Letters", **60 A**, 389 (1977).
Lemarchand, H. şi Nicolis, G., „Physica", **82 A**, 521 (1976).
McNeil, K.J. şi Walls, D.P., „J. Statist. Phys.", **10**, 439 (1974).
Margalef, E., în Séminaire d'écologie quantitative (Sesiunea a 3-a a secţiei E 4, Venice), 1976.
Maxwell, J.C., „Phil. Trans. Roy, Soc.", **157**, 49 (1867).
May, R.M., *Model ecosystem*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1974.
Mehra, J., editor, *The physicist's conception of nature, Reidel*, Dordrecht/Boston, 1973.
Mehra, J., *The birth of quantum mechanics*, Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, 76—10, 1976.
Meha, J., *The historical development of quantum theory; The discovery of quantum mechanics*. Wiley—Interscience, New York, 1979.
Minorski, N., *Nonlinear oscillations*, Van Nostran, Princeton, New Jersey, 1962.
Misra, B., „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.", **75**, 1629 (1978).
Misra, B. şi Courbage, M., Sub tipar.
Monod, J., *Le hasard et la nécessité*, Seuil, Paris, 1970 (traducere în limba engleză, Chance and necessity, publicată în 1972 de Collins, Londra).
Morin, E., *La méthode*, Seuil, Paris, 1977.
Moscovici, S., *Essai sur l'historie humaine de la nature*, Collection Champs Phylosophique, Flammarion, Paris, 1977.
Moser, J., *Stable and random motions in dynamical systems*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1974.
Nicolis, J. şi Benrubi, M., „J. Theo. Biol.", **58**, 76 (1976).
Nicolis, G. şi Malek—Mansour, M., „Progr. Theo. Phys, suppl.", **64**, 249—268, (1978).
Nicolis, G. şi Prigogine, I., „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.", **68**, 2102 (1978).
Nicolis, G. şi Prigogine, I., *Self—Organization in non-equilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.
Nicolis, G. şi Prigogine, I., Non-equilibrium phase transitions. „Sci. Am." (Sub tipar).
Nicolis, G., şi Turner, J., „Ann. N.Y. Acad. Sci.", **316**, 251 (1977 a).
Nicolis, G. şi Turnet, J., „Physica", **89 A**, 326 (1977 b).

Noyes, R.M. şi Field, R.J., „Ann. Rev. Phys. Chem.", **25**, 95 (1974).
Onsager, L., „Phys. Rev.", **37**, 405 (1931a).
Onsager. L., „Phys. Rev.", **38**. 2265 (1931b).
Pacault, A., de Kepper, P. şi Hanusse, P., „C.R. Acad. Sci. (Paris)", **280 C**, 197 (1975).
Paley, R. şi Wiener, N., *Fourier transformations in the complex domain*, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1934.
Planck, M., *Vorlesungen über Thermodynamik*, Leipzig, 1930 (traducere în limba engleză, Dover).
Poincaré, H., „C.R. Acad. Sci. (Paris)", **108**. 550 (1889).
Poincaré, H., Le mécanisme et l'expérience, „Rev. Metaphys.", **1**, 537, (1893 a).
Poincaré, H., *Les méthodes nouvelles de la macanique céleste*, Gauthier—Villars, Paris, 1893 b (Ediţie Dover, 1957).
Poincaré, H., *Science et méthode*, Flammarion, Paris, 1914.
Poincaré, H., Science and hypothesis, in *The foundations of science*, The Science Press, New York, 1921.
Popper, K., *Logic of scientific discovery*, Hutchinson, London, 1972.
Prigogine, I., „Acad. Roy. Belg. Bull. Classe Sci.", **31**, 600 (1945).
Prigogine, I., *Introduction to nonequilibrium thermodynamics*, Wiley—Interscience, New York, 1962 a.
Prigogine, I., *Nonequilibrium statistical mechanics*, Wiley, New York, 1962 b.
Prigogine, I., Physique et métaphysique, in *Connaissance scientifique et philosophie*, Publicaţia nr. 4 a bicentenarului, Royal Academy of Belgium, 1975.
Prigogine, I., *The microscopic theory of irreversible processes*, Wiley, New York (în pregătire).
Prigogine, I., şi George, C., New quantization rules for dissipative systems, „Intern. J. Quantum Chem.", **12** (suppl. 1), 177—184 (1977).
Prigogine, I., George, C., Heinn, F. şi Rosenfeld, L., A unified formulation of dynamics and thermodynamics, „Chem. Scripta", **4**, 5—32 (1973).
Prigogine, I., şi Glansdorff, P., „Acad. Roy. Belg. Bull. Classe Sci.", **59**, 672—702 (1971).
Prigogine, I. şi Grecos, A., Topics in nonequilibrium statistical mechanics, in Problems in the foundations of physics, International School of Physics „Enrico Fermi", Varena, 1979.
Prigogine, I., Herman, R. şi Allen, P., The evolution of complexity and the laws of nature, in *Goals in a global community*: A report to the Club of Rome. vol. I, editori E. Laszlo şi J. Bierman, Pergamon, Oxford, 1977.
Prigogine, I., Mayne, F., George, C. şi De Haan, M., Microscopic theory of irreversible processes, „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **74**, 4152—4156 (1977).
Prigogine, I., şi Stengers, I., The new alliance, părţile 1 şi 2, „Scientia" **112**, 319—332; 643—653 (1977).
Prigogine, I., şi Stengers, I., *La nouvelle alliance*, Gallimard, Paris, 1979.
Prigogine, I. şi Stengers, I., *Science and metascience*, Doubleday New York (în pregătire).
Rice, S., Freed, K.F. şi Light, J.C., editori, *Statistical mechanics New concepts, new problems, new applications*, University Of Chicago Press, Chicago, 1972.

Rosenfeld, L., „Progr. Theoret. Suppl.", Commemoration issue, p. 222 (1965).
Ross, W.D., *Aristotle's physics*, Clarendon, Oxford, 1955.
Sambursky, S., *The physical world of the Greeks*, Traducere din limba ebraică de M. Dagut, Routledge and Kegan Paul, London, 1963.
Schlögl, F., „Z. Physik", **248**, 446 (1971).
Schlögl, F., „Z. Physik", **253**, 147 (1972).
Schrödinger, E., Lecție inaugurală (Antrittsrede), 4 iulie 1929, (traducere în limba engleză în *„Science, theory, and men*, publicată în 1957, Dover).
Serres, M., *La naissance de la physique dans le texte de Lucrece: Fleuves et turbulences*, Minuit, Paris, 1977.
Sharma, K. și Noyes, R., „J. Am. Chem. Soc.", **98**, 4345 (1976).
Snow, C.P., *The two cultures and a second look*, Cambridge University Press, 1964.
Spencer, H., *First principles*, Kegan Paul, London, 1870.
Stanley, H.E., *Introduction to phase transition and critical phenomena*, Oxford University Press, 1971.
Theodosopulu, M., Grecos, A. și Prigogine, I., „Proc, Natl. Acad. Sci. U.S.", **75**, 1632 (1978).
Theodosopulu, M. și Grecos, A., „Physica", **95 A**, 35 (1979).
Thom, R., *Structural stability and morphogenesis*, Benjamin, Reading Massachusetts, 1975.
Thomson, W., Phil. Mag.", **4**, 304, (1852).
Tolman, R.C., *The principles of statistical mechanics*, Oxford University Press, 1938.
Turing, A.M., „Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B.", **237**, 37 (1952).
Von Neumann, J., *Matehemathical Foundations of quantum mechanics*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1955.
Welch R., „Progr. Biophys. Mol. Biol.", **32**, 103—191 (1977).
Whittaker, E.T., *A Treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies*. Ed. a 4-a Cambridge Universtiy Press, 1937 (retiparire 1965).
Winfree, A.T., Rotating chemical reactions. „Scientific American", **230**, 82—95 (1974).
Winfree, A.T., *The geometry of biological time*, Spirnger Verlag, New York, 1980.

INDICE DE AUTORI

Allen, P., 121, 123
Aristotel, 17
Arnold, L., 143, 145, 207
Arnold, V., 29, 46, 51
Avez, A., 207

Babloianț. A., 117
Bach, J. S., 59
Balescu, R., 44, 47
Barucha-Reid, A. T., 131
Ballemans, A., 154, 157
Belousov, B. B., 119
Benrubi, M., 143
Bergson, H., 18
Besso, M., 191
Bird, R. B., 154
Birkhoff, G.. 44
Bohr, N., 55, 59, 77, 165, 232, 255
Boltzmann, L.. 24. 41, 55, 82, 147—148, 151—158, 161, 171, 175, 176, 195, 199
Borckmans, P., 134
Born, N., 55, 58, 59, 61, 63, 67, 187, 190
Bray, W., 120
Briggs, T., 120
Bruns, H., 41

Caillois, R., 84
Caplan. R., 120
Chandrasekhar, S., 26, 88. 157
Chapman, S., 147, 152, 154
Clausius, R., 20, 79, 84
Courbage, M., 205, 211, 225
Cowling, T. G., 147, 152, 154
Curtiss, C. F., 154

Darwin, C., 84, 147
de Broglie, L., 55, 190
de Donder, T., 85
de Kepper. P., 120
Democrit. 18
d'Espagnat, B., 56, 72, 73, 225
Dewel, G., 134
Dirac, P., 55. 58, 60, 63, 68

Eddington. A., 193
Ehrenfest. P.. 24. 158
Ehrenfest, T., 24, 158
Eigen. M., 24, 107
Einstein, A.. 30, 32, 33, 56, 77, 148, 190—192, 199, 203—204, 236
Erneux, T., 119
Euclid, 103

Farquhar, I. E., 42, 44, 71
Feller. W.. 128
Fermi. E.. 46
Field. R. J., 119
Ford, J., 47
Forster. D., 184
Freed, K. F., 157

Galilei, G., 17, 103
George. C., 56, 188, 233
Gibbs. J. W., 26, 32—33, 38, 80, 81, 148, 161, 199
Glandsdorff, P., 83, 88, 91
Goldbeter, A., 120
Goldstein. H., 31, 38
Golubițchi. M.. 119
Grecos. A.. 180, 182, 183, 185

Haas. A., 55
Hamilton. W.. 18, 29
Hanusse, P.. 120
Heiles, C., 47, 48
Heisenberg, W., 55, 58—59, 63, 77, 187
Henon, M., 47, 48

Herman, R., 121
Herschkowitz-Kaufman, M., 115
Hiernaux, J., 117
Hirschfelder, J. O., 154
Hopf, H., 44
Horsthemke, W., 143

Jabotinski, A. M., 119
Jammer, M., 55, 56, 59, 61
Jordan, P., 58, 63, 187

Kabashima, S., 143, 145
Kadanoff, L., 133
Kauffmann, S., 118
Kawakubo, T., 143, 145
Kelvin. Vezi Thompson, W.
Kepler, J., 29
Kolmogorov, H., 29, 44, 46, 51
Körös, E., 120
Koyré, A., 17

Lagrange, J., 18, 29
Landau, L., 24, 57
Langevin, P., 143
Laplace, P., 18
Lebowitz, J., 46, 157, 205
Lefever, R., 115, 143
Lemarchand, H., 136
Lifşit, E., 24, 57
Light, J. C., 157
Lotka, A, J., 95
Lipaunov, A., 21

Mc Neil, A. J., 103
Malek-Mansour, M., 140, 143
Mandelbrot, B., 44, 45
Margalef, R., 126
Maxwell, J. C., 41, 151
May, R. M., 95, 142
Mehra, J., 55, 162
Minorski, N., 162
Misra, B., 149, 162, 177, 205, 211, 225
Moser, J., 29, 46, 51

Newton, I., 18, 29, 199
Nicolis, G., 21, 97, 103, 119, 121, 132, 134, 136—137, 140, 141, 143
Noyes, R. M., 119

Onsager, L., 87
Orban, J., 154, 157
Ornstein, D. S., 205

Pecault, A., 120
Paley, R., 75
Pasta, J., 46

Pauli, W., 226
Planck, M., 20, 23, 55, 148
Poincaré, H., 29, 41, 47, 148—149, 156, 162, 164, 192, 194
Prigogine, I., 21, 35, 56, 80, 83, 87, 88, 91, 97, 103, 108, 119, 121, 132, 134, 141, 147, 159—160, 171, 172, 176, 180, 182—183, 185, 188, 205, 211, 225, 233

Rauscher, W., 120
Resibois, P., 217
Rice, S., 157
Rosenfeld, L., 56, 59
Ross, W. D., 17

Schaeffer, D., 119
Schlögl, F., 134
Schönberg, A., 59
Schrödinger, E., 58, 64, 148, 190
Schuster, P., 107
Sharma, K., 120
Sinai, Y., 44, 46
Sommerfeld, A., 55, 77, 232
Spencer, H., 84
Spinoza, B., 192, 204
Stanley, H. E., 133
Stey, G., 218, 220
Swift, J., 133

Theodosopulu, M., 185
Thom, R., 105
Thomson, W. (Lord Kelvin), 79
Tolman, R. C., 32, 34
Tsuchya, Y., 143, 145
Turing, A., 108
Turner, T. W., 115

Uhlenbeck, G., 162
Ulam, S., 46

Van der Waals, J. D., 133
Voigt, W., 87
Volterra, V., 95
Von Neumann, J., 44, 71—73

Walgraef, D., 134
Walls, D. F., 103
Weiss, G., 134
Welch, R., 83
Whittaker, F., 50
Wiener, N., 75
Wigner, E., 73, 76
Wilson, K., 133
Winkler, R., 24, 107

Zermelo, E., 156

INDICE DE NUME

accelerație, 17
adenozin trifosfat, 95
afinitate, 85—86, 94—95
agregate de mixomicele 121
amestecare
— curgere, 44, 51, 177
— sisteme, 44, 51, 157, 167 182, 197
amestec, 35, 53, 68, 69, 73, 170, 186, 224—230
ameoeba, 201
amortizare, 184
ansamblu
— canonic, 38
— microcanonic, 38, 160, 164, 179
— reprezentativ, 32
anticomutator, 187
atractor, 21—22, 38, 172
autoorganizare, 27, 79, 117—118
Avogadro, numărul lui, 42, 81, 139

Belousov-Jabotinschi, reacție, 119—121
Benard,
— convecție, 89
— instabilitate, 88
Bernoulli, deplasare, 206—207
bifurcație, 102, 103, 108, 109, 115, 143, 192
— degenerată, 119
— diagramă, 103—105
— parametru, 118, 142—143
— punct, 118, 130
Boltzmann,
— constanta, 25, 81
— ecuație, 149, 152, 153—155, 160, 181—182, 185, 194
— formula, 82
— mărimea H, 153, 157, 159, 161, 171, 172
— principiul ordinii, 79, 83, 89
— teorema H, 147, 156, 195
Bose, statistica, 66—67
bosoni, 66—67
brusselator, 97, 104, 107, 115, 137

calcul numeric, 47
catalizator, 83
cataliză încrucișată, 107, 120
catastrofă, 102, 105, 119
cauzalitate, 72
căldură
— conducție, 22, 87, 148
— transmisie, 86
căldură specifică, 91
cazul pur, 35, 53, 68, 73—74, 170, 186, 224—230
ceas chimic, 109
ciclu glicolitic, 95, 120
ciclu limită, 98, 107—108, 139, 140
cinetică chimică, 98, 128—129, 192—193
ciocnire, 182
— operator, 181, 184
— reactivă, 128
— termen, 152, 155
coeficient stoichiometric, 85
coerența în teoria cuantică, 230—236
complementaritate, 57, 59, 78, 151, 164—168, 177—178, 185
comportare,
— aleatoare, 47
— periodică, 47, 49, 75
— supercritică, 98—100
comutator, 70, 177
concentrație, 21

condiție de disipativitate, 175, 187
condiții la limită, 22, 37, 103, 108
conductibilitate termică, 153
conjugata hermitică (vezi operator adjunct),
constanta cinetică, 94, 97, 131
constanta de mișcare, 41, 183
constanta gazelor, 81
constante universale, 18
coordonare, 83
corelații în spațiul fazelor, 199
corespondență, 178
cosmologie, 16
cristale de zăpadă, 83
curbă logistică, 122
curgere ergodică, 44, 177
curgere K, 44, 51, 177, 182
Curie, punct, 139

degenerare, 71, 188
densitate,
— fluctuații, 184
— în spațiul fazelor, 33, 35, 37, 150, 161, 169, 185, 197
— operator, 68—69, 72—73, 159—160, 170
descriere,
— cinetică, 216—224
— dinamică, 16
— microscopică, 18, 147, 199
— termodinamică, 27, 28
determinism, 29—30, 44—46, 65, 127, 199
dezintegrare exponențială, 75, 76, 188, 189
dezintegrarea particulelor instabile 74, 76, 175
dezordine moleculară, 25
diagonalizare, 63
difuzie, 19, 20, 26, 86, 103, 137, 142
difuzie termică, 83
dimensiune critică, 140
dinamică, 18, 26, 27, 32, 41, 57, 72, 185
— clasică, 29, 35
— newtoniană, 18—19
disipare, 88, 186
dispersie, 129
— ecuație, 96, 108, 142, 184
distribuție gaussiană, 26, 129
drosofila, 118
dualitate particulă-undă, 192

echilibru
— local, 86
— termodinamic, 22, 37, 42, 86, 90
ecologie, 121
ecuație diferențială stochastică, 145
ecuație principală, 10, 140, 181
ecuații canonice, 40
ecuații cinetice, 96, 98, 99, 131, 134, 158, 181
ecuații de viteză, 21
ecuații de reacție-difuzie, 102, 192
ecuații hidrodinamice, 185
efect catalitic, 120, 121
Einstein, relația lui, 190
electron, 16, 38, 76, 77, 186
energie, 31, 38, 71, 80
— nivel, 57—58, 64, 65, 82, 188
— teorie, 31, 67, 150, 162, 169, 194—195
— liniile universului, 30
energie cinetică, 31, 39
energie liberă, 81
energie potențială, 31, 39—40, 52, 63
entropie, 20, 25, 53, 73, 79, 148, 195, 224, 230
— creștere, 25, 81
— curgere, 85
— de exces, producere, 91—92, 95
— microscopică, 150, 164—165, 176
— operator, 150, 165, 169—172, 176—177, 180, 172, 184—186, 196, 198, 205—215, 224—230
— producere, 20, 80
— variație, 20, 80, 85—92, 160—161, 175
enzime, 83, 115, 122
echilibrii, 21, 71, 80
— ansambluri, 38, 71, 164, 170
— entropie, 38
— structură, 83
Escherichia coli, 121

Fermi, statistică, 66—67
fermion, 66—67
Fick, legea lui, 86
fluctuație, 89—90, 92, 94, 100, 102, 105, 106, 128
— critică, 136—137
— ecologică, 122

— externă, 143
— de distanță lungă, 133, 136
— internă, 147
fluctuații relative, 129
Focker-Planck, ecuație, 134, 145
forță,
— aleatoare, 143
— generalizată, 86
— de valență, 102
— Van der Waals, 102
foton, 66, 76, 77, 186
Fourier,
— coeficient, 49
— ecuația lui, 22, 26, 57, 91
— integrală, 75
— legea lui, 86, 192
— serii, 49
fracție molară, 81, 91
funcția de distribuție a vitezei, 151, 157, 161, 162, 181
funcție,
— economică, 123
— de distribuție, vezi densitate în spațiul fazelor
— de potențial, 105
— de undă, 57, 60, 65, 72, 150
funcții proprii, 36, 58, 59, 60, 63, 65, 71, 72, 150, 165, 179

gaură neagră, 18
generator de mișcare, 225—228
— ansamblu, 33, 35, 67
— densitate, 35, 38, 68
— entropie, 148, 161
— formulă, 81, 85—86
— funcție de distribuție (vezi densitate Gibbs),
grad de avansare, 85
granulație grosieră, 27, 148
gravitație, 185, 203
grup, 35, 201
grup dinamic, 201

hamiltonian, 31, 33, 39—40, 47, 48, 57, 64—65, 75, 76, 180
— dinamică, 149
— ecuații, 31—32, 57, 64, 65, 79, 197
— operator, 58
— neperturbat, 47, 51, 63
haos molecular, 154
Heisenberg, reprezentare, 71
Helmholtz, energie liberă, 81
hermicitate stelată, 174
hidrodinamică, 88
Hilbert, spațiu, 61, 66, 68
hiperciclu, 107
Hopf, bifurcație, 108

inovații, 107, 126
instabilitatea mișcării, 52
instabilități chimice, 102
integrale adelfice, 50
interacție, 182
invariant de ciocnire, 153
invariant tori, 46
invarianți, 41, 42, 49—50, 181, 182
inversia vitezei, 155, 158
ipoteza ergodică, 41
ipoteza causiergodică, 41—42
inversibilitate, 25—27, 54, 56—57, 73, 77, 148, 167, 191—192, 194
Ising, model, 136

Împrăștiere, 186

jocuri chimice, 130, 132

Langevin, ecuație, 143—145
legături de hidrogen, 102
legea a doua a termodinamicii, 19—23, 26—27, 55, 79, 149, 183, 185
legea numerelor mari, 127, 129, 135, 193
limita termodinamică, 27, 136, 179
linii de absorbție și emisie, 19
Liouville,
— ecuația, 34, 35, 37, 65, 73, 160, 161
— operator, 35, 46, 65, 70, 170, 182, 195
Loschmidt, paradoxul reversibilității, 157
Lotka-Volterra, model, 94—98
Liapunov,
— funcție, 20—22, 53, 90, 92—94, 149, 150, 153, 156, 158—159, 161—164, 170—171, 175, 176, 179—180, 185—186, 201
— operator (vezi operator entropie)
— reprezentare, 188
— teorema, 22

macroobservabile, 72
Markov,
— ecuații, 132
— procese, 131, 149, 152, 154, 171, 176, 190, 193, 200
matrice diagonală, 63

Maxwell, distribuție de viteze, 151—152
măsurătoare, 27, 53, 56, 61, 72, 74, 77, 224
mecanica clasică, 17, 18, 27, 29—30, 63
mecanica cuantică, 18—19, 27, 28, 30, 36, 55, 58, 63, 66, 72, 193
mecanica teoretică, 29
mecanism de reacție, 95, 121
membrane, 115
metabolism, 95, 120—121
mezon, 76
mișcarea browniană, 25, 35, 65, 131, 143, 184
mișcarea aleatoare, 50, 167
mod colectiv, 183
model trimolecular, vezi Brusselator
morfogeneză, 108, 118
morfologie, 111, 118
mutație, 108, 126

necomutativitate, 58
indiscernabilitate, 66
neechimibru
— fluctuații, 127
— termodinamică, 84
— tranziție de fază, 133—136
nișă ecologică, 122
nivel macroscopic, 102, 199
Noyes, mecanism, 119, 120
nucleație, 130, 140, 142
nucleatidă, 107
număr de microstări, 24, 82, 84, 89

observabile, 62, 185
Onsager, relații, 86—87, 190
operator, 35—36, 57, 61—62, 165
— adjunct, 61, 171, 173
— autoadjunct (vezi operator hermitic),
— de proiecție, 180
— hermitic, 35, 61—62, 171, 180
— liniar, 35
— unitar, 62
— unitar stelat, 174
operon lactoză, 121
ordine,
— biologică, 83
— de distanță lungă, 102, 139
— prin fluctuații, 101
oregonator, 120

organizare funcțională, 83
orizontul evenimentului, 16
ortonormalitate, 60, 68
oscilator armonic, 31, 38, 43, 48, 56, 63
oscilație, 139
oscilație metabolică, 120, 121

particulară „despuiată", 186
particule elementare, 16, 19, 186, 188
particule nestabile, 74, 76
Pauli, ecuație, 181
pendul, 52, 117
perturbație în hamiltonian, 47, 63, 180
Planck, constantă, 18, 55
Poincaré,
— catastrofă, 49—51, 157, 167, 180, 182, 197, 216, 223
— teoremă, 41, 49, 157, 181
Poincaré-Misra, teorema, 162, 165
Poisson,
— distribuție, 129, 132, 133, 142
— paranteză, 32, 34, 70
polimer, 107
potențial termodinamic, 81
potențiale chimice, 81, 87
primul principiu al termodinamicii, 80
principiul suprapunerii, 224—230
probabilitate, 25, 33, 69, 82, 127
— amplitudine 61, 65, 66
— de tranziție, 35, 130
— distribuție, 128, 137
proces probabilistic, 35, 65
problema celor două corpuri, 29
problema celor trei corpuri, 30
procese,
— de agregare, 121
— ireversibile, 20, 79—80, 83, 86
— reversibile, 20, 73, 79
— stochastice, 35
producere minimă de entropie, 88, 90
produs scalar, 60, 62
propagarea undelor, 184
proteine, 107
proton, 1, 66
punct critic, 133, 136, 193

ramificație termodinamică, 95, 98, 102, 111, 121

reacție,
— autocatalitică, 95—96, 107, 123
— catalitică, 95, 102, 120
— chimică, 20, 85, 94, 131
— metabolică, 83
— monomoleculară, 131
— oscilantă, 120—121
reducerea pachetului de unde, 73
reglarea, 83, 121
reguli de cuantificare, 59, 63
reguli de comutare, 232—235
relație de completitudine, 61
relații de incertitudine, 58, 77, 127, 177, 198
renormarea, 186
reprezentare, 178
rezolvant, 180
rezonanță, 49, 224—230
rotator, 56
ruperea simetriei, 100, 140, 185

salt aleator, 50, 167
Schlögl, model 134, 144
Schrödinger,
— ecuație, 64, 65, 79, 127, 169—170
— reprezentare, 62
semigrup, 36, 201
sfere rigide, 182
simetrie violată, 155, 173, 175—176
simulare pe calculator, 109, 111, 140
sistem,
— deschis, 21, 80
— dinamic, 42, 46—47, 67, 166
— ergodic, 31, 41—43, 45, 46, 51, 71, 166, 177, 182
— feromagnetic, 139
— ideal, 81, 94
— integrabil, 31, 38, 40, 41, 47, 63
— închis, 80
— paramagnetic, 139
— reacție — difuzie, 116
— stochastic, 44
solid armonic, 63
spațiul coordonatelor, 35
spațiul fazelor, 31—35, 44, 52—53, 68, 73, 185
spațiul impulsurilor, 35
spectru, 37, 74, 170
stabilitate, 22, 50—52, 98, 102, 122
— condiții, 91, 94
— periferică, 96
— slabă, 51—54, 156—157, 161—162, 166, 177, 197, 199—200
— structurală, 103, 121—124
— termodinamică, 90
stare,
— cea mai probabilă, 25
— coerentă, 89
— metastabilă, 142
— pură, vezi cazul pur
— staționară, 87, 90
statistică cuantică, 66
stea neutronică, 18
structură disipativă, 84, 90, 100, 102, 109, 118, 140, 202
structură spațiu-timp, 102, 192
subdinamică, 183
superoperator, 169
— factorizabil, 169
suprafață ergodică, 46
suprafață microcanonică, 41, 44, 45

temperatură, 20, 23
temperatură absolută, 80
teorema limitei centrale, 143
teoria,
— cîmpul mediu, 133
— cinetică, 19, 52, 132, 147
— K A M, 46
— microscopică a proceselor ireversibile, 169—170
— transformării, 171—176
— Van der Waals, 133, 134
termodinamică, 32, 41, 79, 185
timp de viață, 75, 77, 188
timpul, 26, 64, 195
— evoluția, 33, 35, 64, 66
— inversia, 17, 21, 79, 157, 200
— operator, 167, 177, 179, 198, 205—216
— violarea simetriei, 139
— sensul, 20, 35
— variația, 64, 71
traiectoria, 17, 23, 30, 47, 48, 53, 186, 199
transfer de energie, 49
transfer de impuls, 49
transformarea,
— brutarului, 176, 180, 200, 205—216
— canonică, 39, 41, 63
— de similitudine, 62
— unitară, 73, 172, 188

— unitară stelată, 174, 187 — 188
tranziție de fază, 133, 135
Turing, bifurcație, 108

unde chimice, 107, 108, 111
urmă (operator), 68

valoare,
— critică, 90, 102
— medie, 33, 67, 68
— proprie, 36, 58—59, 63, 71, 72, 179
variabilă,
— ascunsă, 59, 72
— canonică, 31, 38, 47
— de acțiune, 39—41, 47, 63, 183
— intensivă, 130, 136
— unghiulară, 39, 40, 49
varianță, 129, 133
vector,
— bra, 61
— de stare, 64
— ket, 61
vectori, 59—61
viscozitate, 19, 148, 154

Zermelo, paradoxul recurenței, 156—157
zgomot de ambianță, 142
zgomot alb gaussian, 144

Tehnoredactor: ANGELA ILOVAN

Coli de tipar: 15, 75
Bun de tipar: 22. 04. 1992

Tiparul executat la Imprimeria „ARDEALUL", Cluj
b-dul 22 Decembrie nr. 146
România
Comanda nr. 7.

ISBN 973—44—0033—9

Lei 150,–